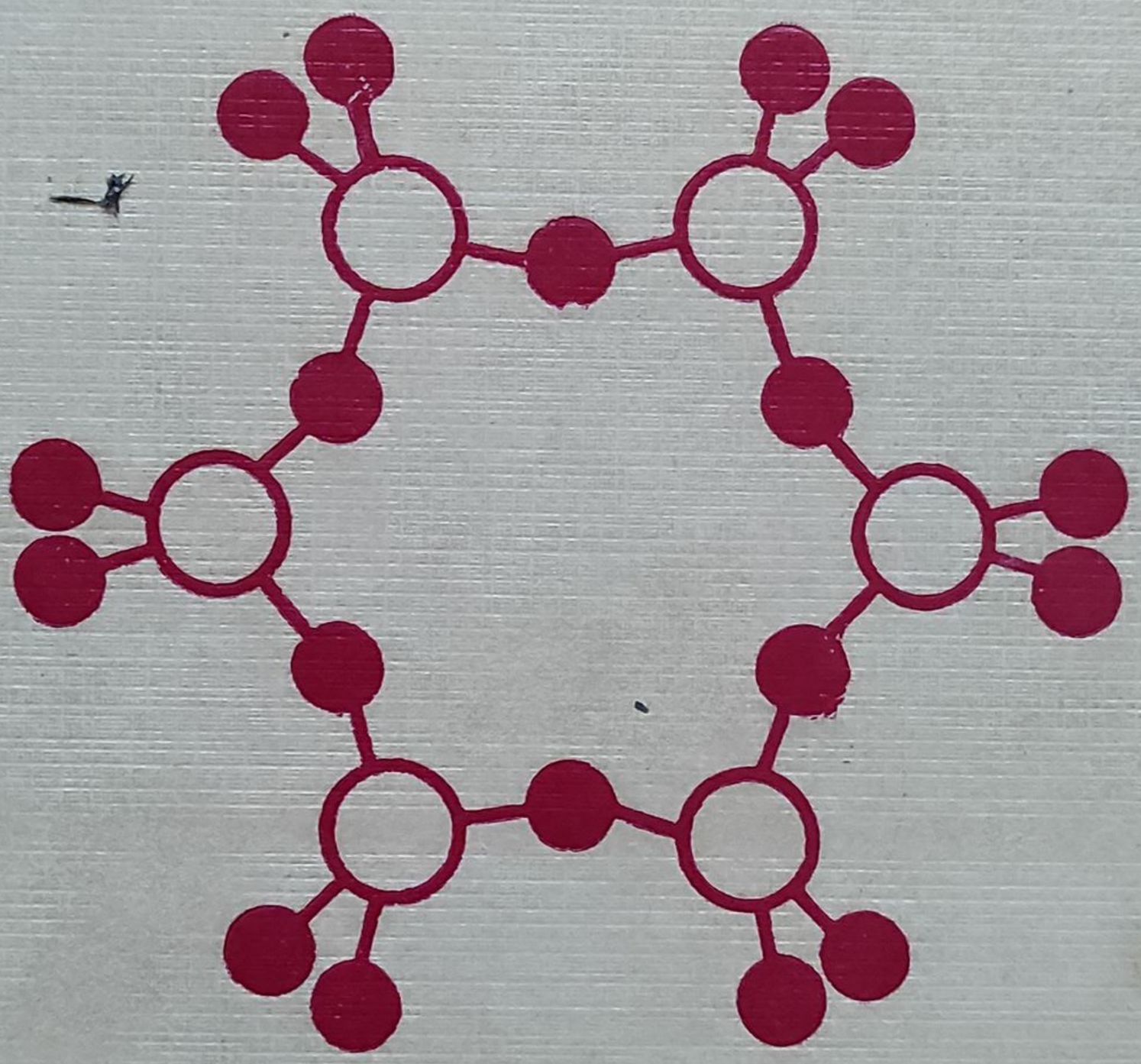
CRISTOFOR I. SIMIONESCU
IOAN I. NEGULESCU

TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI



EA

EDITURA ACADEMIEI ROMÂNE

CRISTOFOR I. SIMIONESCU • IOAN I. NEGULESCU

T R A T A T

de

CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI

vol. 4

CUVÎNT ÎNAINTE

S-a scurs mai mult de un deceniu de la apariţia celui de al III-lea volum din acest tratat. În asemenea împrejurări, devin necesare o justificare a întîrzierii şi argumentarea faptului că lucrarea de faţă prelungeşte şi completează în mod corespunzător ceea ce s-a alcătuit anterior.

În 1973, am pornit în mod curajos pe un drum nebătătorit în ţara noastră. Domeniile devenite clasice ale chimiei compuşilor macromoleculari (polimerizarea radicalică, polimerizarea ionică şi policondensarea) se puteau aborda relativ uşor, datorită acumulărilor de literatură şi propriei experienţe pedagogice şi de investigaţie ştiinţifică.

Poliadiţia, care constituie obiectul volumului de faţă, a fost multă vreme controversată şi incomplet tratată ca ramură de sine stătătoare a chimiei polimerilor. A fost nevoie de un anumit timp în care să se cristalizeze opţiunile pe plan mondial ce vin în sprijinul poziţiei noastre: poliadiţia este un capitol special, constituit în urma observaţiilor că dispune de specificitate, de atribute proprii ce o deosebesc de polimerizările şi policondensările clasice, cu care rămîne totuşi într-o anumită interferenţă. Chiar în primul volum (p. 277—280), am menţionat faptul că poliadiţia merită o atenţie specială. Între timp, alţi autori de cărţi şi manuale au abordat chimia compuşilor macromoleculari într-o atare viziune. Astfel, H. G. Elias (*Macromolecules. Synthesis and Materials*, John Wiley, London, 1977) clasifică metodele de formare a polimerilor în *polimerizarea prin adiţie*, *poliinserţie şi policondensare*, iar A. M. Shur (*Vysokomolekuliarnye Soedynenia*, Vîsşaia Skola, Moscova, 1981), menţinînd tratarea clasică a lui W. Carothers (sinteza polimerilor prin polimerizare şi policondensare), introduce la „alte tipuri" ceea ce înţelegem noi prin poliadiţie.

M. Morton (*Anionic Polymerization*, Academic Press, New York, 1983) împarte metodele de sinteză a polimerilor în *polimerizarea grupelor funcţionale* (ce cuprinde în mod distinct *policondensarea* şi *poliadiţia*) şi *polimerizarea prin adiţie în lanţ*.

Similar, R. B. Seymour şi L. E. Carraher, Jr. (*Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1988), subliniind suprapunerile ce apar la utilizarea termenilor *polimeri de adiţie* şi *polimeri de condensare*, au propus clasificarea în reacţii de *polimerizare în lanţ* şi de *polimerizare în trepte*, acestea din urmă tratînd, alături de reacţiile de policondensare, şi procesul de poliadiţie.

Acestea sînt numai cîteva temeiuri care atestă că, într-un tratat de chimia compușilor macromoleculari, metoda poliadiției trebuie să-și afle un loc de sine stătător. De altfel, în prezentul volum se discută detaliat caracteristicile proprii acestei metode de sinteză a polimerilor, cu referințe la polimerizare și policondensare.

Desigur, după considerente de tip pedagogic, se poate aborda domeniul larg al științei polimerilor doar pe două direcții :

— compuși macromoleculari de tip aditiv ;

— compuși macromoleculari de tip condensativ.

O asemenea tratare nu răspunde însă rigorii științifice și, drept urmare, nu poate fi însușită în cadrul larg al unui tratat.

În sfîrșit, este de menționat și faptul că, în ultimul deceniu, numărul celor implicați direct sau indirect în știința polimerilor a sporit, iar cuceririle teoretice și aplicative impun o revizuire a noțiunilor clasice chiar în clasificarea metodelor de sinteză.

Purtăm, drept urmare, convingerea că cel de-al IV-lea volum al tratatului produce argumentele și clarificările necesare statuării poliadiției într-un cadru unitar ce ușurează adîncirea cunoștințelor într-o ramură de vîrf a chimiei moderne.

AUTORII

CUPRINS

4.1.	**Principii generale**	11
4.1.1.	Polimerizare, policondensare, poliadiţie	11
4.1.2.	Monomerii în procesul de poliadiţie	24
4.1.2.1.	Funcţionalitatea	24
4.1.2.2.	Monomeri specifici poliadiţiei	26
4.1.2.3.	Alţi monomeri de poliadiţie	31
4.1.3.	Aspecte termodinamice ale procesului de poliadiţie	31
4.1.3.1.	Echilibrul monomer-polimer	31
4.1.3.2.	Influenţa condiţiilor de reacţie	35
4.1.3.2.1.	Entalpia reacţiei de poliadiţie	43
4.1.3.2.2.	Entropia reacţiei de poliadiţie	47
4.1.3.2.3.	Energia Gibbs a reacţiei de poliadiţie	49
4.1.3.2.4.	Competiţia lanţuri lineare-macrocicluri în procesul poliadiţiei	50
4.2.	**Reacţiile de poliadiţie ale izocianaţilor. Formarea poliuretanilor, poliureei şi poli(uretan-uree)lor**	53
4.2.1.	Sinteza monomerilor	54
4.2.2.	Reacţiile de adiţie ale izocianaţilor	54
4.2.2.1.	Sinteza poliuretanilor	56
4.2.2.1.1.	Configuraţia şi conformaţia poliuretanilor	93
4.2.2.2.	Sinteza poliureelor şi poli(uretan-uree)lor	95
4.2.2.2.1.	Reacţia izocianaţilor cu aminele	96
4.2.2.2.2.	Reacţia izocianaţilor cu apa	97
4.2.2.2.3.	Compuşi macromoleculari poliureici	100
4.2.2.2.4.	Poli(uretan-uree)le	102
4.2.2.2.5.	Poli(urilene)le	106
4.2.2.2.6.	Poli(semicarbazide)le	106
4.2.2.2.7.	Poli(O-aciloxime)le	106
4.2.2.2.8.	Poli(oxazolidinone)le	107
4.2.2.2.9.	Poli(tiocarbamaţii)	107
4.2.2.2.10.	Homopoliadiţia izocianaţilor	108
4.2.2.2.10.1.	Reacţii de poliadiţie anionică. Ciclotrimerizarea	108
4.2.2.2.10.2.	Ciclopoliadiţia izocianaţilor	111
4.2.2.2.10.3.	Structura chimică, configuraţia şi conformaţia poliizocianaţilor	113
4.3.	**Reacţiile de poliadiţie ale hidrocarburilor ciclice şi ale heterociclurilor cu oxigen şi sulf**	117
4.3.1.	Poliadiţia prin deschidere de inel a hidrocarburilor ciclice	117

4.3.1.1. Poliadiţia prin deschidere de inel a parafinelor ciclice 117
4.3.1.2. Poliadiţia prin deschidere de inel a cicloolefinelor 126
4.3.2. Poliadiţia heterociclurilor cu oxigen şi sulf 136
4.3.2.1. Heterocicluri cu oxigen 136
4.3.2.1.1. Poliadiţia heterociclurilor cu un atom de oxigen în moleculă 137
A. Polialdehidele ($x = 1$) 137
A.1. Aldehida formică 138
A.1.1. Poliadiţia în medii aprotice 139
A.1.2. Poliadiţia în medii protice 152
A.2. Aldehidele alifatice superioare 157
A.2.1. Aldehidele C_2-C_4 159
A.2.2. Aldehidele C_5-C_{12} 164
A.3. Haloaldehidele alifatice 166
A.4. Aldehide nesaturate conjugate. Aldehide aromatice. Dialdehide 171
A.5. Poliadiţia cetonelor ($x = 1$, R_1, R_2 = alchil) 174
B. Alchilenoxizii 1,2 174
B.1. Poliadiţia prin mecanisme cationice a epoxizilor 1,2 177
B.2. Poliadiţia prin mecanisme anionice a epoxizilor 1,2 190
B.3. Poliadiţia prin mecanisme coordinative a epoxizilor 1,2 198
B.4. Poliadiţia prin mecanisme radicalice a epoxizilor 1,2 223
C. Alchilenoxizii 1,3 şi superiori 225
C.1. Poliadiţia oxetanilor 225
D. Haloalchilenoxizii (R_1, $R_2 = H$ sau halogen) 255
4.3.2.1.2. Poliadiţia heterociclurilor cu doi sau mai mulţi atomi de oxigen în moleculă 261
A. Poliadiţia formalilor şi acetalilor ciclici 261
B. Poliadiţia ortospiroesterilor 281
C. Poliadiţia esterilor ciclici (lactonelor) 288
Relaţia dintre structură, echilibrul reacţiei de hidroliză şi poliadiţia esterilor ciclici 290
Consideraţii generale privind sinteza poliesterilor prin poliadiţia esterilor ciclici 293
C.1. Poliadiţia anionică a esterilor ciclici 296
C.2. Poliadiţia cationică a esterilor ciclici 309
C.3. Poliadiţia radicalică a esterilor ciclici 313
C.4. Copoliadiţia lactonelor cu monomeri heterociclici 313
C.5. Copolimerizarea lactonelor cu monomeri vinilici 316
4.3.2.2. Poliadiţia combinaţiilor ciclice ce conţin sulf în nucleu 317
A. Poliadiţia sulfurilor ciclice (tiacicloalcanilor) 317
B. Poliadiţia tiiranilor ($n = 2$) 317
B.1. Poliadiţia anionică şi coordinativă a tiiranilor 317
B.2. Poliadiţia cationică a tiiranilor 324
B.3. Poliadiţia radicalică a tiiranilor 329
C. Poliadiţia tiaciclobutanului şi compuşilor derivaţi ($n = 3$) 329
C.1. Poliadiţia anionică a tietanilor 329
C.2. Poliadiţia cationică a tietanilor 330
D. Poliadiţia sulfurilor ciclice superioare ($n \geq 4$) 334
E. Poliadiţia heterociclurilor cu doi sau mai mulţi atomi de sulf separaţi . . 336
F. Poliadiţia heterociclurilor cu atomi de sulf vicinali 339
G. Poliadiţia ciclurilor de sulf şi seleniu elementar 342
4.4. Poliadiţia heterociclurilor cu azot în nucleu 345
4.4.1. Poliadiţia lactamelor 345
4.4.1.1. Denumiri 345

4.4.1.2.	Capacitatea de poliadiţie. Influenţa diferiţilor factori	346
4.4.1.3.	Poliadiţia cationică a lactamelor	357
4.4.1.4.	Poliadiţia anionică a lactamelor	367
4.4.1.5.	Poliadiţia hidrolitică a lactamelor	384
4.4.2.	Poliadiţia alchileniminelor	390
4.4.3.	Poliadiţia cicloiminoeterilor	396
4.4.4.	Poliadiţia heterociclurilor aromate cu azot	400
4.5.	**Poliadiţia heterociclurilor cu fosfor**	405
4.5.1.	Poliadiţia heterociclurilor cu fosfor şi azot. Sinteza polifosfazenelor	412
4.6.	**Poliadiţia heterociclurilor cu siliciu**	418
4.6.1.	Poliadiţia siloxanilor ciclici	418
4.6.2.	Poliadiţia silazanilor ciclici	426
4.7.	**Formarea compuşilor macromoleculari prin cicloadiţii Diels-Alder repetate**	429
4.8.	**Formarea compuşilor macromoleculari prin reacţii de poli(adiţie-condensare)**	439
4.8.1.	Reacţii de poli(adiţie-condensare)	439
4.8.2.	Reacţii de poliadiţie urmate de condensare	449
	Bibliografie	455
	Contents	481

B. C. U. „M. EMINESCU" IAŞI
CHIMIE

4.1. PRINCIPII GENERALE

4.1.1. Polimerizare, policondensare, poliadiţie

Aşa cum s-a menţionat în volumele anterioare ale tratatului [1,2], problema clasificării proceselor de sinteză a compuşilor macromoleculari comportă încă discuţii. De ce şi *poliadiţie*? *Polimerizarea* şi *policondensarea* nu sînt suficiente? Noţiunea de poliadiţie, alături de cea de polimerizare, nu constituie un pleonasm? Iată cîteva întrebări ce se cer elucidate înainte de tratarea propriu-zisă a reacţiilor de poliadiţie.

Procesul de *polimerizare* [1] are caracterul unei reacţii în lanţ şi constă în unirea moleculelor monomere, identice sau diferite, fără eliminarea unui produs de reacţie secundar. Chiar de la începutul reacţiei, datorită vitezei extrem de rapide de creştere, macromoleculele formate îşi ating practic gradul de polimerizare caracteristic, amestecul final fiind constituit din polimer şi molecule monomere nereacţionate. Reacţia de polimerizare comportă trei stadii de dezvoltare distincte — iniţierea, propagarea şi întreruperea — ale căror mecanism şi viteze sînt diferite. Compoziţia elementară a derivaţilor macromoleculari obţinuţi prin polimerizare se consideră în genere identică cu cea a monomerului, exceptînd unităţile structurale terminale ce pot fixa fragmente de iniţiator sau catalizator (care pot fi neglijate dacă masa moleculară este suficient de mare):

$$n\,CH_2=CH_2 \longrightarrow +CH_2-CH_2+_n \qquad (4-1)$$

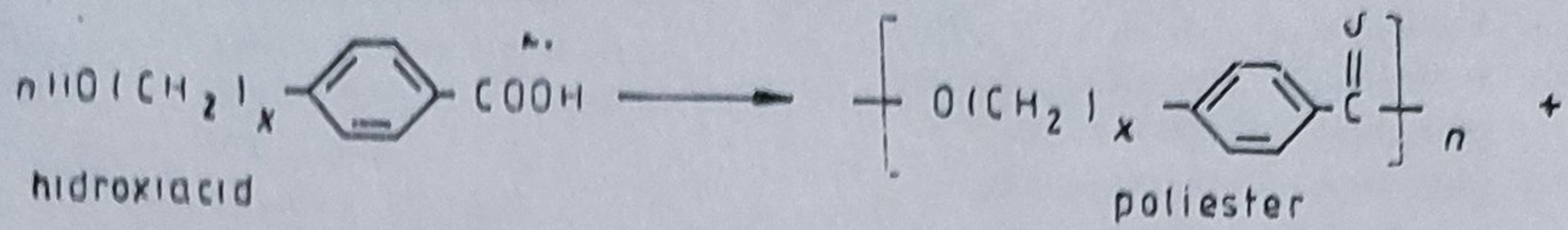
etenă — polietenă

C% = 85,71 — C% = 85,71

H% = 14,29 — H% = 14,29

Policondensarea [2] se sprijină pe reacţiile clasice de condensare, caracterizate prin faptul că leagă laolaltă două molecule printr-un nou tip de legătură, fiind însoţite de eliminarea unui produs secundar. Drept rezultat, compoziţia elementară a polimerului obţinut prin policonden-

sare este întotdeauna diferită de cea a monomerilor :

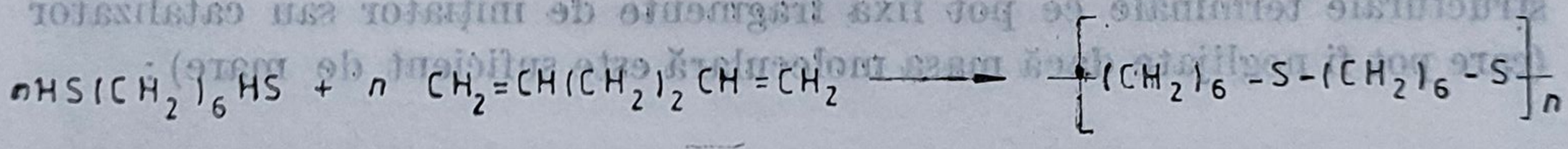


(4—2)

Reacţia de policondensare se desfăşoară într-o succesiune de trepte de genul start-oprire, în care unităţile de monomer pot reacţiona în egală măsură între ele sau cu lanţul de polimer. În consecinţă viteza de creştere a lanţului este mult mai mică decît în cazul precedent, iar amestecul final de reacţie este virtual lipsit de reactanţii iniţiali. Stadiile de iniţiere, propagare şi terminare, fiind reacţii de echilibru, sînt considerate de regulă identice, avînd practic acelaşi mecanism şi aceeaşi viteză.

Procesul de poliadiţie poate decurge atît printr-un mecanism înlănţuit — întru totul similar celui de polimerizare — cît şi în trepte, reacţiile urmînd în acest caz, din punct de vedere cinetic, aceeaşi schemă ca la policondensare. Indiferent de natura mecanismului, compoziţia elementară a produsului macromolecular este identică practic — cu aceleaşi rezerve ca la polimerizare — cu cea a partenerilor iniţiali de reacţie. Aceste două particularităţi — natura mecanismului şi compoziţia polimerului — sînt esenţiale pentru desprinderea poliadiţiei ca proces de sine stătător pentru sinteza compuşilor macromoleculari, alături de polimerizare şi policondensare. Exemplele următoare sînt edificatoare în acest sens.

a) *Poliadiţie radicalică, mecanism în trepte.* Un exemplu specific acestui gen de poliadiţie îl constituie reacţia dintre un dimercaptan şi o dienă neconjugată [3] :



(4—3)

Iniţierea : $ROOR \rightarrow 2\ RO\cdot$ (4—4)

$$RO\cdot + \underset{\text{1,6 hexantiol}}{HS(CH_2)_6SH} \rightarrow ROH + HS(CH_2)_6S\cdot \qquad (4—5)$$

Propagarea (creşterea) :

$$HS(CH_2)_6S\cdot + \underset{\text{1,5 hexadienă}}{CH_2 = CH(CH_2)_2CH=CH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow HS(CH_2)_6SCH_2\dot{C}H(CH_2)_2CH = CH_2 \qquad (4—6)$$

$$HS(CH_2)_6SCH_2\dot{C}H(CH_2)_2CH=CH_2 + HS(CH_2)_6SH \rightarrow$$

$$\rightarrow HS(CH_2)_6SCH_2CH_2(CH_2)_2CH = CH_2 + HS(CH_2)_6S\cdot \qquad (4—7)$$

etc.

Terminarea :

$$2\ HS(CH_2)_6S\cdot \rightarrow HS(CH_2)_6S-S(CH_2)_6SH. \qquad (4-8)$$

Secvența de creștere în etapa de propagare este o succesiune de reacții de abstragere de atomi de hidrogen (ec. (4—7)) și de adiție anti-Markovnikov (ec. (4—6)), a cărei rapiditate asigură caracterul unei reacții înlănțuite prin radicali liberi, în sensul că o moleculă de inițiator determină reacționarea a zeci sau sute de molecule de monomer ($\bar{M}_n$ — 60 000). Caracterul întregului proces este însă de reacție în trepte deoarece lanțul de polimer (exprimat prin gradul de mediu de polimerizare) nu este identic cu lanțul cinetic (numărul mediu de molecule de monomer reacționate datorită unei singure molecule de inițiator). Poli(hexametilen sulfura) se poate sintetiza și prin policondensarea dintre 1,6-dibrom hexan și 1,6-hexan ditiol (mecanism nucleofil în trepte) :

$$n\,Br(CH_2)_6Br + n\,HS(CH_2)_6SH \longrightarrow Br\left[(CH_2)_6-S-(CH_2)_6-S\right]_nH + (2n-1)\,HBr \qquad (4-9)$$

O sumară analiză a ecuațiilor (4—4) și (4—9) evidențiază neidentitatea de compoziție în al doilea caz între produsul macromolecular și componenții inițiali de reacție (luați în raport stoechiometric).

b) *Poliadiție ionică, mecanism în trepte.* Un prim exemplu în acest caz îl constituie reacția — cu o deosebită importanță practică — de obținere a poliuretanilor din dioli și diizocianați [4] :

$$n\ OCN(CH_2)_6NCO + n\ HO(CH_2)_4OH \rightarrow$$

1,6 hexametilen diizocianat — 1,4 butandiol

$$\longrightarrow \left[CO-NH(CH_2)_6NH-CO-O(CH_2)_4O\right]_n \qquad (4-10)$$

poliuretan

Reactanți :

C% = 55,81
H% = 8,53
O% = 24,81
N% = 10,85

Polimer :

C% = 55,81
H% = 8,53
O% = 24,81
N% = 10,85

Același poliuretan se poate imagina rezultînd din reacții de policondensare de tipul [2] :

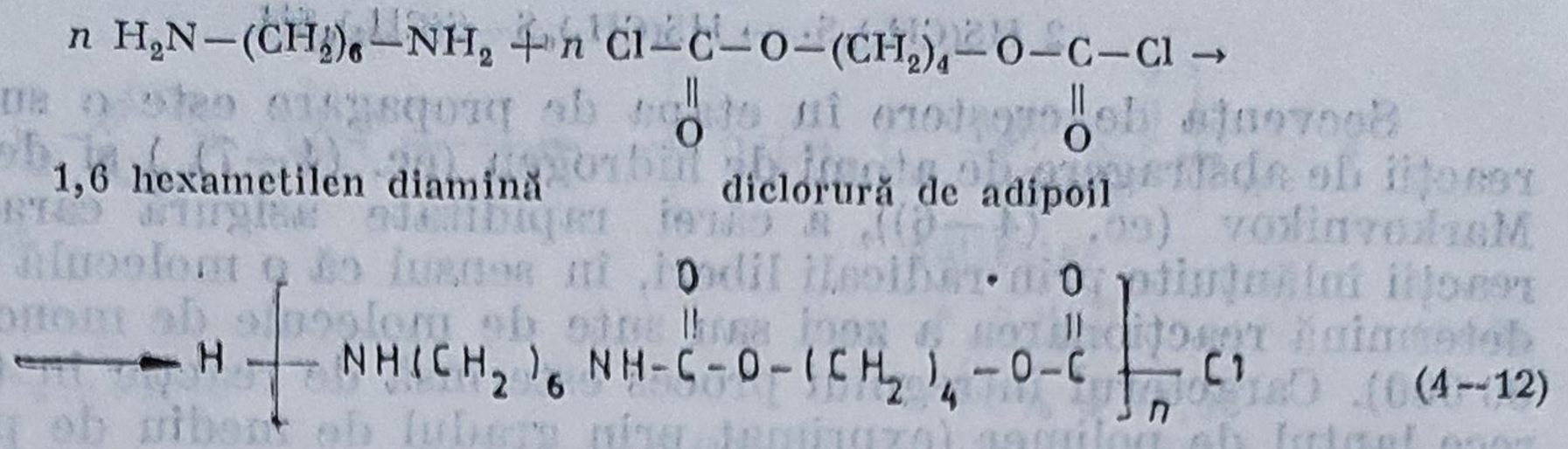
$$n\ HOOC-NH-(CH_2)_6-NH-COOH + n\ HO(CH_2)_4OH \rightarrow$$

acid hexametilen 1,6 diamino N,N′ dicarboxilic — 1,4-butan diol

$$\longrightarrow HO\left[C(=O)-NH(CH_2)_6NH-C(=O)-O(CH_2)_4-O\right]_nH + (2n-1)\,H_2O \qquad (4-11)$$

poliuretan

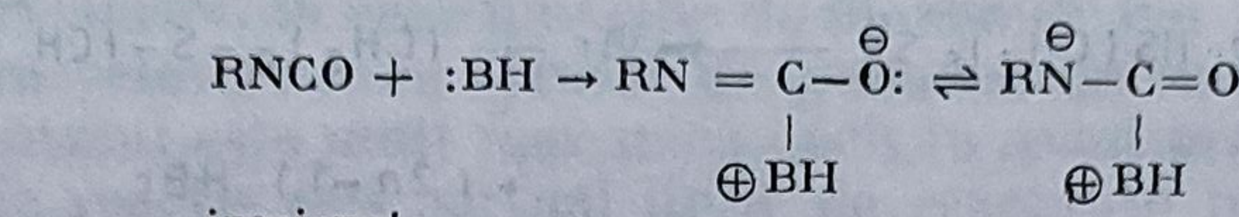
sau



(4—12)

cazuri în care evident nu există identitate de compoziţie polimer-monomer.

Caracterul ionic al reacţiei de poliadiţie este dictat de natura catalizatorului sau a derivatului cu hidrogen activ [5] :



izocianat

(4—13)

Tot în acest tip de reacţie se înscrie şi formarea poliamidelor din lactame :

(4—14)

Transacilările sînt reversibile şi implică o activare a moleculelor de monomer sau a centrelor de creştere (grupe finale). Funcţie de natura speciei active, poliadiţia lactamelor poate fi anionică, cationică sau hidrolitică (vezi cap. 4—3). În absenţa iniţiatorilor transamidarea directă decurge extrem de încet şi de regulă nu conduce la compuşi macromoleculari [6].

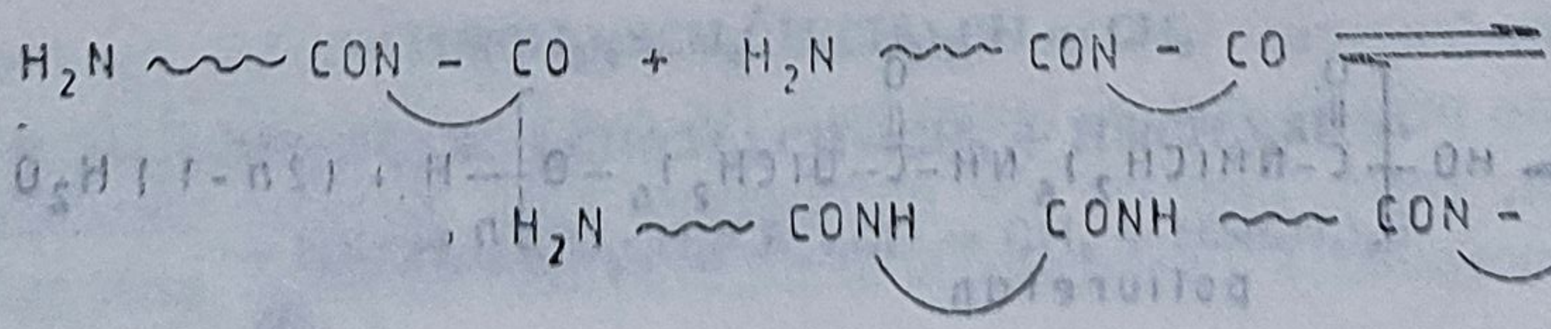
Poliadiţia oricărei lactame necesită mai întîi o deschidere a ciclului determinată de iniţiator, de exemplu apa :

(4—15)

sau o bază

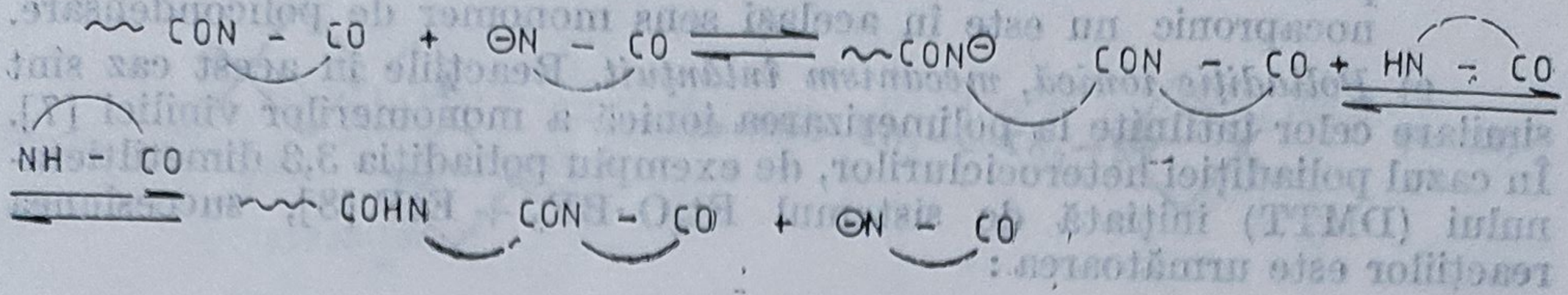
(4—16)

Creşterea lanţului de polimer are loc apoi fie prin reacţii de adiţie între grupele finale a două macromolecule în formare :



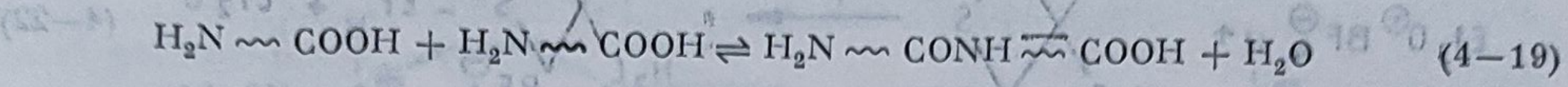
(4—17)

fie prin adiția monomerului activat urmată de regenerarea anionului :



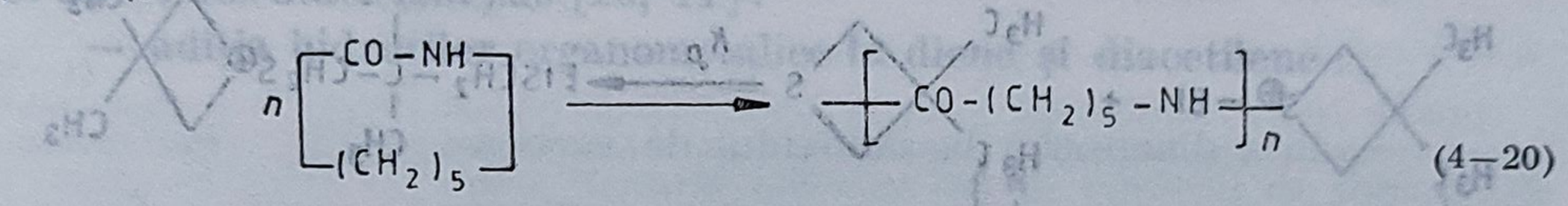
(4—18)

sau printr-o reacție de condensare a două macromolecule lineare, cu refacerea activatorului :



(4—19)

Deși poliamidele (ca și poliuretanii) se pot obține și printr-un proces de policondensare — și unele se obțin doar prin acest procedeu [2] — o comparare a reacțiilor ce conduc la formarea aceluiași polimer, de exemplu poliamida 6, prin poliadiție (ec. (4—20)) sau policondensare (ec. (4—21)) :



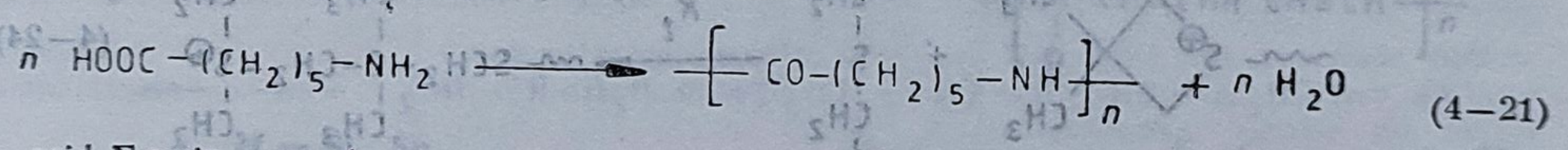
(4—20)

Σ-caprolactamă

C% = 63,72
H% = 14,16
N% = 12,39
O% = 9,73

poliamida 6

C% = 63,72
H% = 14,16
N% = 12,39
O% = 9,73



(4—21)

acid Σ-aminocapronic

C% = 54,96
H% = 24,43
N% = 10,69
O% = 9,92

poliamida 6

C% = 63,72
H% = 14,16
N% = 12,39
O% = 9,73

permite stabilirea unor asemănări și deosebiri esențiale :
asemănări :

— reacție de echilibru ;
— reacție în trepte ;

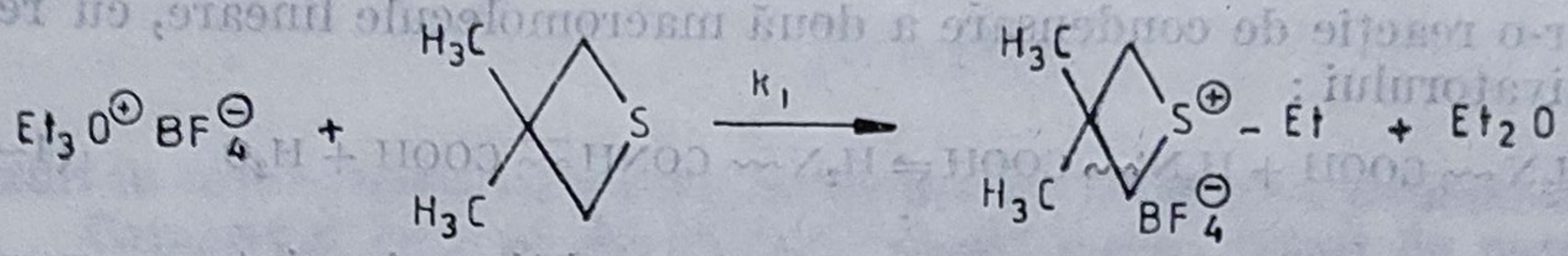
deosebiri :

— eliminare de produs secundar de condensare ;
— compoziția poliamidei diferită de cea a reactantului supus policondensării :

— ε-caprolactama este în mod semantic monomer de poliadiţie, poliamida 6 fiind de fapt poli (ε-caprolactamă), dar acidul ε-aminocapronic nu este în acelaşi sens monomer de policondensare.

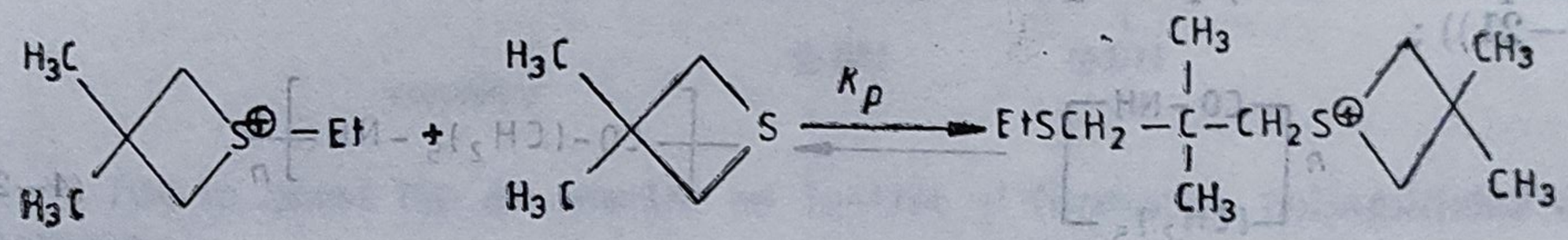
c) *Poliadiţie ionică, mecanism înlănţuit.* Reacţiile în acest caz sînt similare celor întîlnite la polimerizarea ionică a monomerilor vinilici [7]. În cazul poliadiţiei heterociclurilor, de exemplu poliadiţia 3,3 dimetiltietanului (DMTT) iniţiată de sistemul $Et_2O \cdot BF_3 + EtF$ [8], succesiunea reacţiilor este următoarea :

Iniţierea :



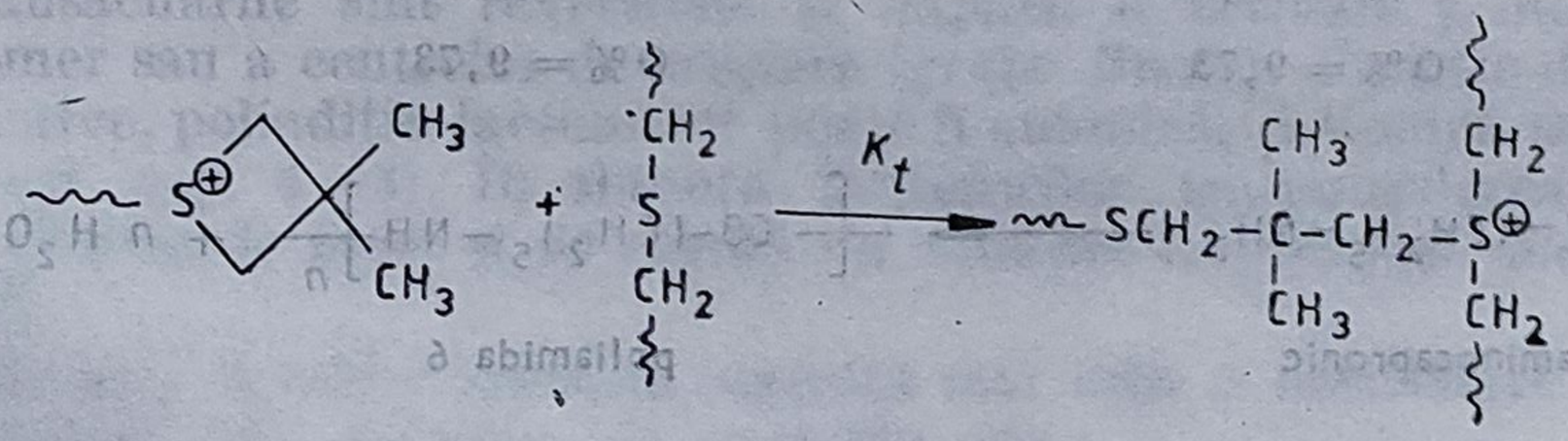
(4—22)

Propagarea :



(4—23)

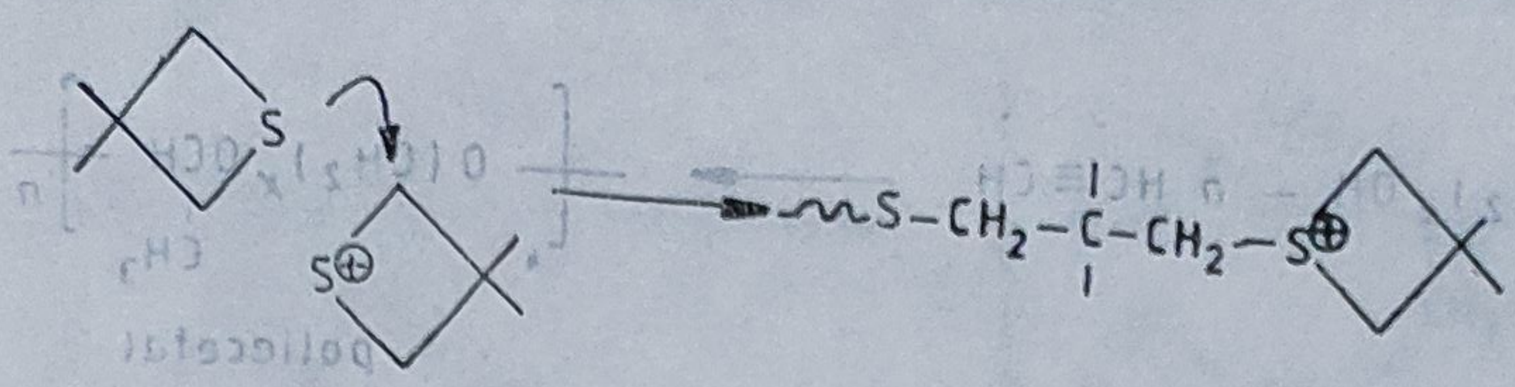
Terminarea (transfer) :



(4—24)

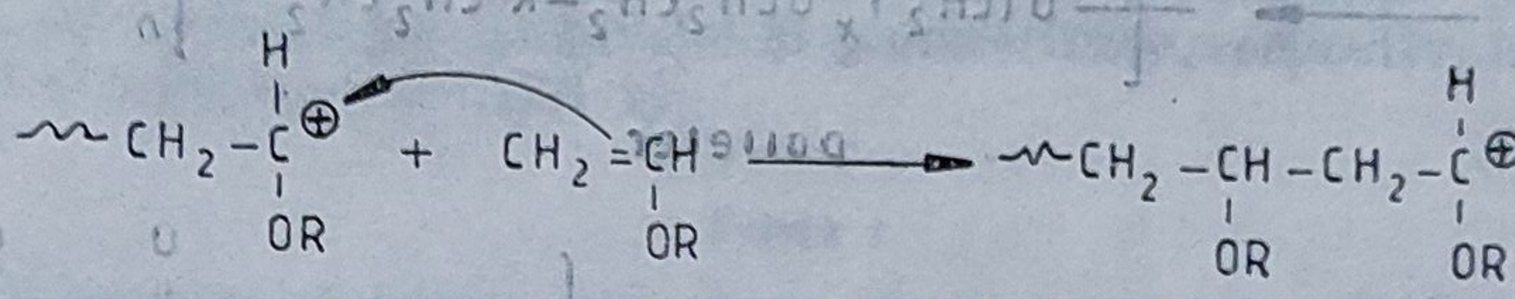
Spre deosebire de polimerizarea ionică a monomerilor vinilici, valoarea negativă însemnată a entropiei de activare observată în acest caz pentru reacţia de terminare ($\Delta S_t^+ = -49$ cal./grad·mol, vezi detalii în cap. 4—3) se reflectă în relaţia $k_p > k_t$ valabilă pentru orice temperatură. Totuşi, în ansamblu, reactivitatea heterociclurilor în reacţiile de poliadiţie ionică este mult mai mică decît cea a monomerilor nesaturaţi în procesele de polimerizare ionică. De exemplu, referindu-ne la etapa de creştere a ionului liber (k_p^+), pentru poliadiţia THF la 0°C în CH_2Cl_2 $K_p^+ = 0{,}010$ L/mol·s, iar pentru poliadiţia DMTT la 20°C în CH_2Cl_2 $K_p^+ = 0{,}607$ L/mol·s, în timp ce la polimerizarea în acelaşi solvent la 0°C a N-vinilcarbazolului şi izobutil vinil eterului K_p^+ este ~ 30 000 şi respectiv ~ 4 000 L/mol·s [9]. În plus, etapa de propagare la poliadiţia heterociclurilor (în special cele cu S şi O) implică atacul monomerului asupra lanţului crescător de polimer la atomul de carbon din poziţia

α față de atomul cu sarcină pozitivă :



(4—25)

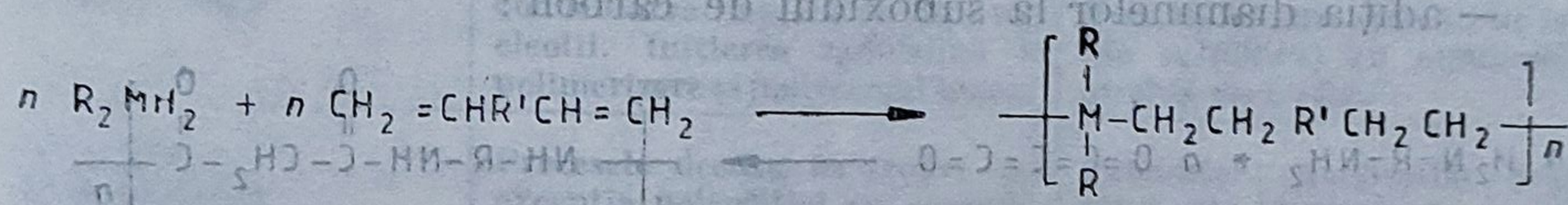
în timp ce la polimerizarea vinilică acest atac vizează direct ionii carboniu :



(4—26)

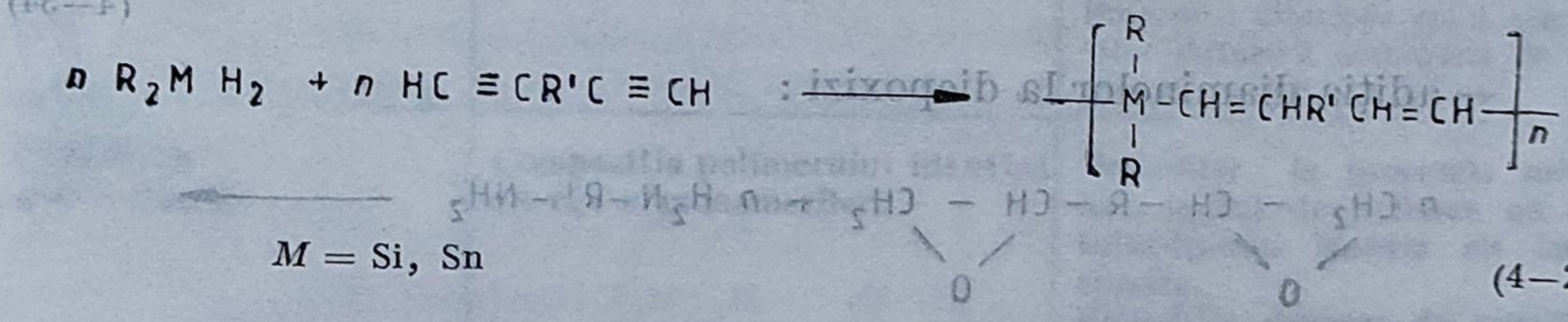
O serie întreagă de reacții de poliadiție se înscrie într-unul din cele trei tipuri discutate mai sus [10, 11]:

— adiția hidrurilor organometalice la diene și diacetilene :



M = Si, Ge, Sn, Pb

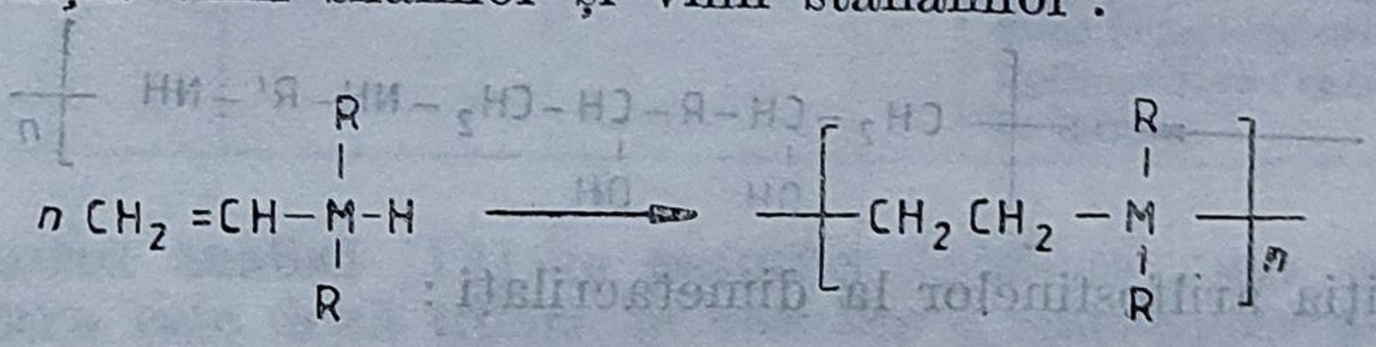
(4—27)



M = Si, Sn

(4—28)

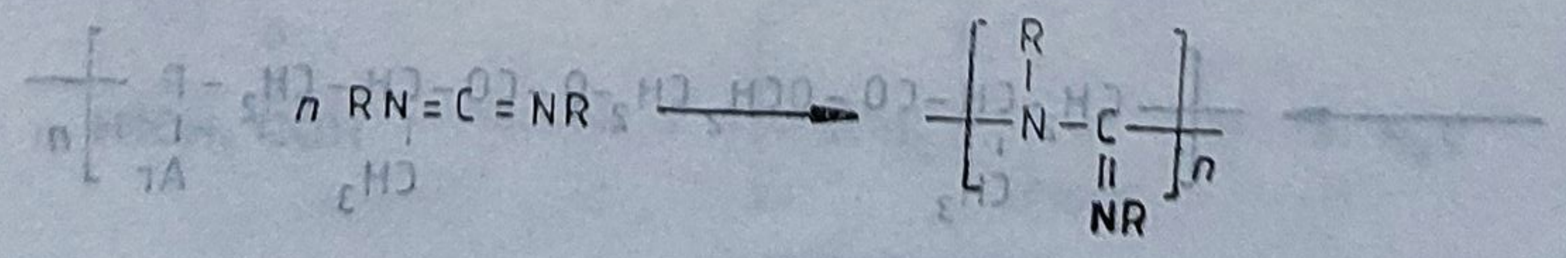
— poliadiția vinil silanilor și vinil stananilor :



M = Si, Sn

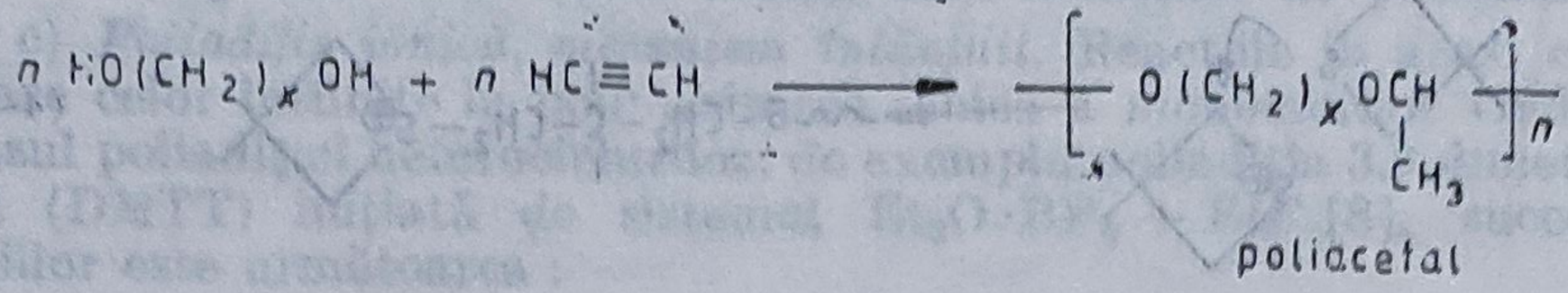
(4—29)

— poliadiția carbodiimidelor :

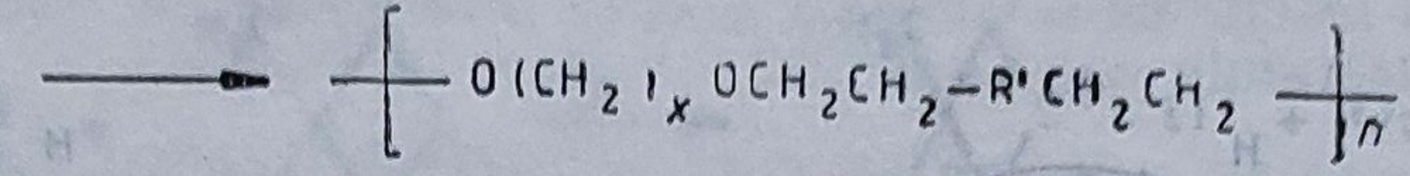


(4—30)

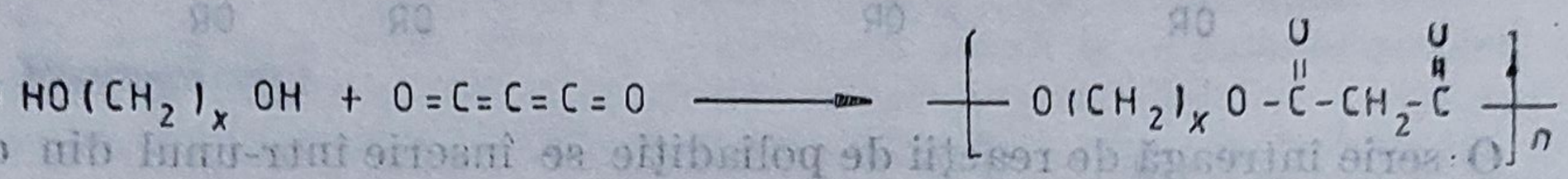
— adiția alchilenglicolilor la acetilenă, diene sau suboxidul de carbon :



(4—31)

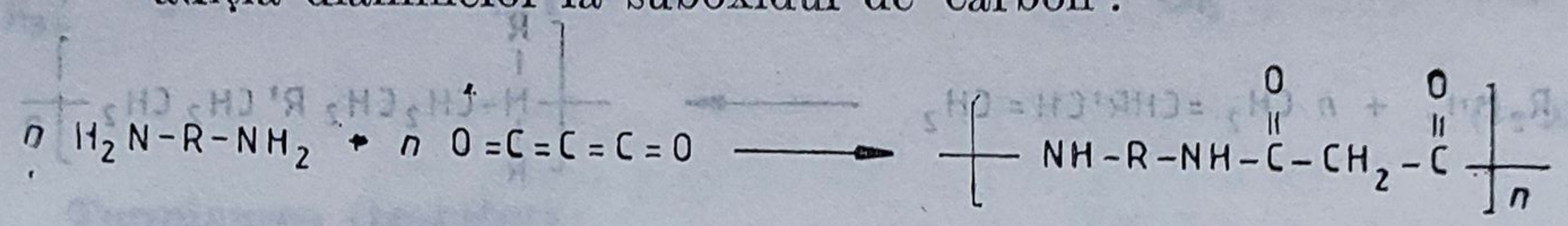


(4—32)



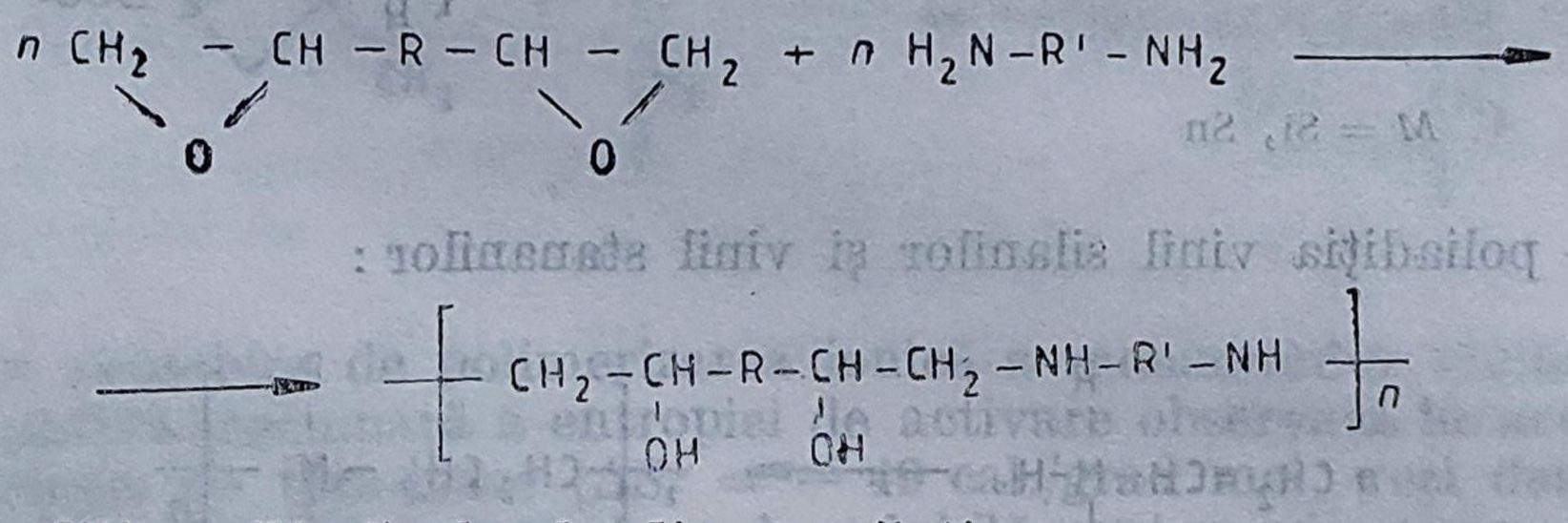
(4—33)

— adiția diaminelor la suboxidul de carbon :



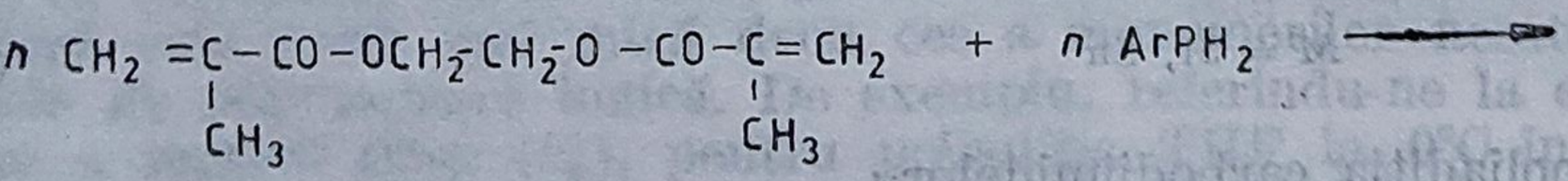
(4—34)

— adiția diaminelor la diepoxizi :



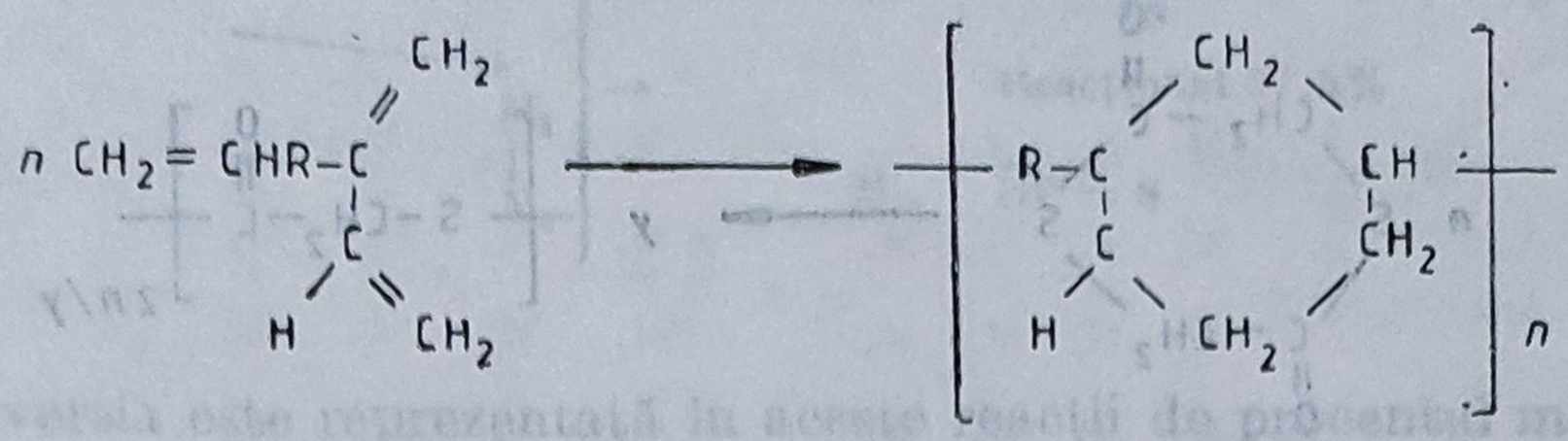
(4—35)

— adiția arilfosfinelor la dimetacrilați :



(4—36)

— poliadiție prin reacții Diels — Alder :



(4—37)

Din exemplele anterioare se conturează asemănările și deosebirile esențiale existente între poliadiție și polimerizare, respectiv, între poliadiție și policondensare (tabela 1).

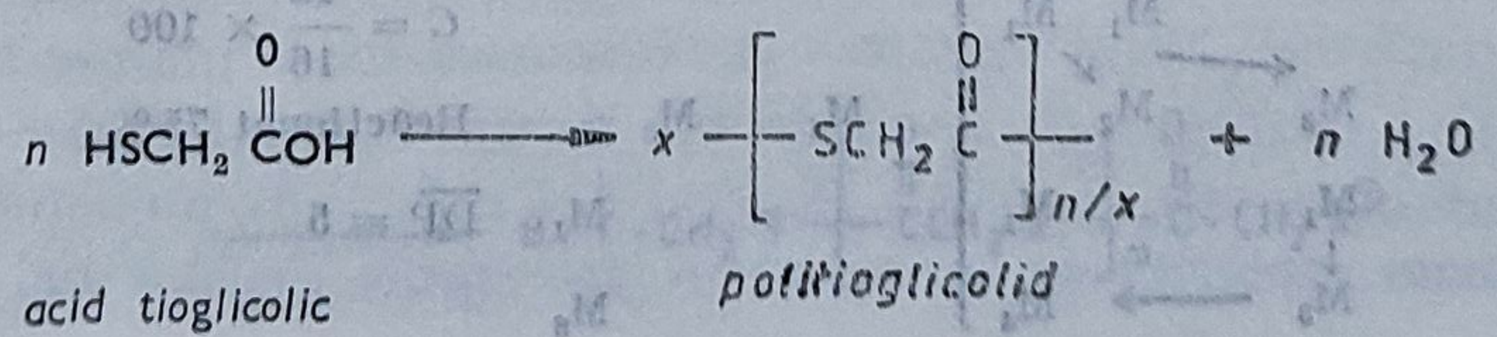
Tabela 1

Deosebiri și asemănări între procesele de polimerizare, policondensare și poliadiție

Comparația	Asemănări	Deosebiri esențiale
Polimerizare-policondensare	Polimerizarea cationică și policondensarea implică un atac nucleofil. Inițierea radicalică la polimerizare și polirecombinare.	Polimerizare : reacție în lanț. Policondensare : reacții în trepte (de echilibru) cu eliminare de produs secundar.
Poliadiție — policondensare	Procesele decurg în trepte (cu excepția poliadiției cu caracter înlănțuit a unor heterocicluri).	Poliadiție : compoziția polimerului este identică cu cea a monomerilor (luați în raport stoichiometric). Policondensare : compoziția polimerului diferă de cea a reactanților datorită eliminării de produs secundar.
Poliadiție-polimerizare	Compoziția polimerului identică cu cea a monomerilor.	Poliadiție : la procesele radicalice, lanțul de polimer nu este întotdeauna identic cu lanțul cinetic. Poliadiția decurge de regulă în trepte (cu excepția poliadiției unor heterocicluri). Polimerizare : caracter de reacție în lanț.

Următoarea analiză [10] va permite stabilirea unor caracteristici esențiale pentru cele două tipuri de creștere a macromoleculelor — prin reacții în lanț (specifice polimerizării) sau reacții în trepte (specifice policondensării) — prin care se realizează procesele de poliadiție.

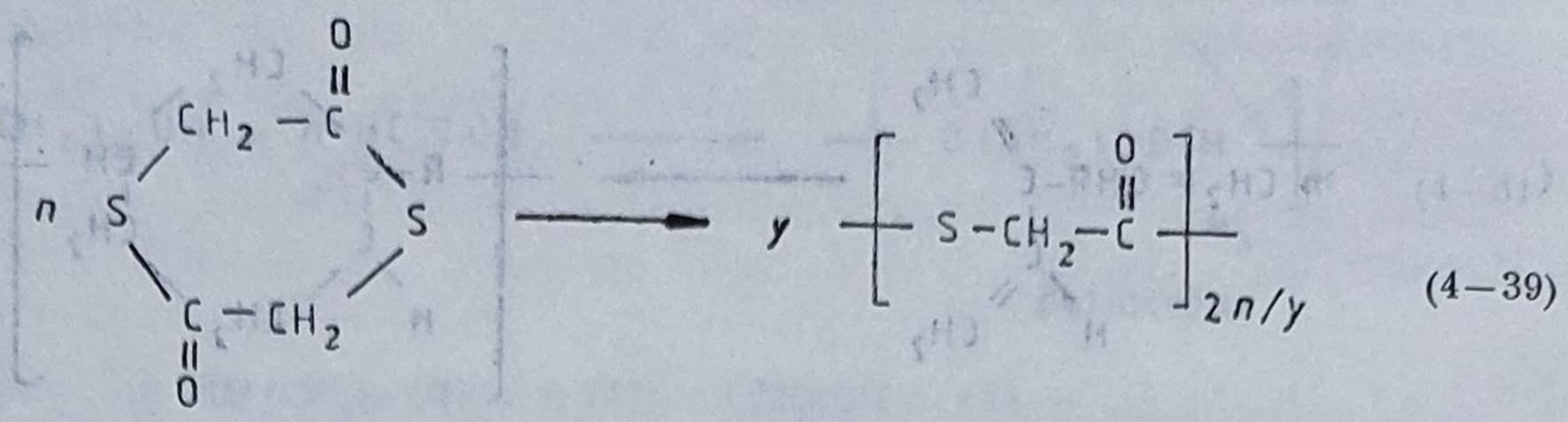
De exemplu, poliesterul derivat din acidul tioglicolic, politioglicolidul, se poate obține [12] printr-o reacție de policondensare :



acid tioglicolic *politioglicolid*

(4—38)

sau printr-una de poliadiţie ·



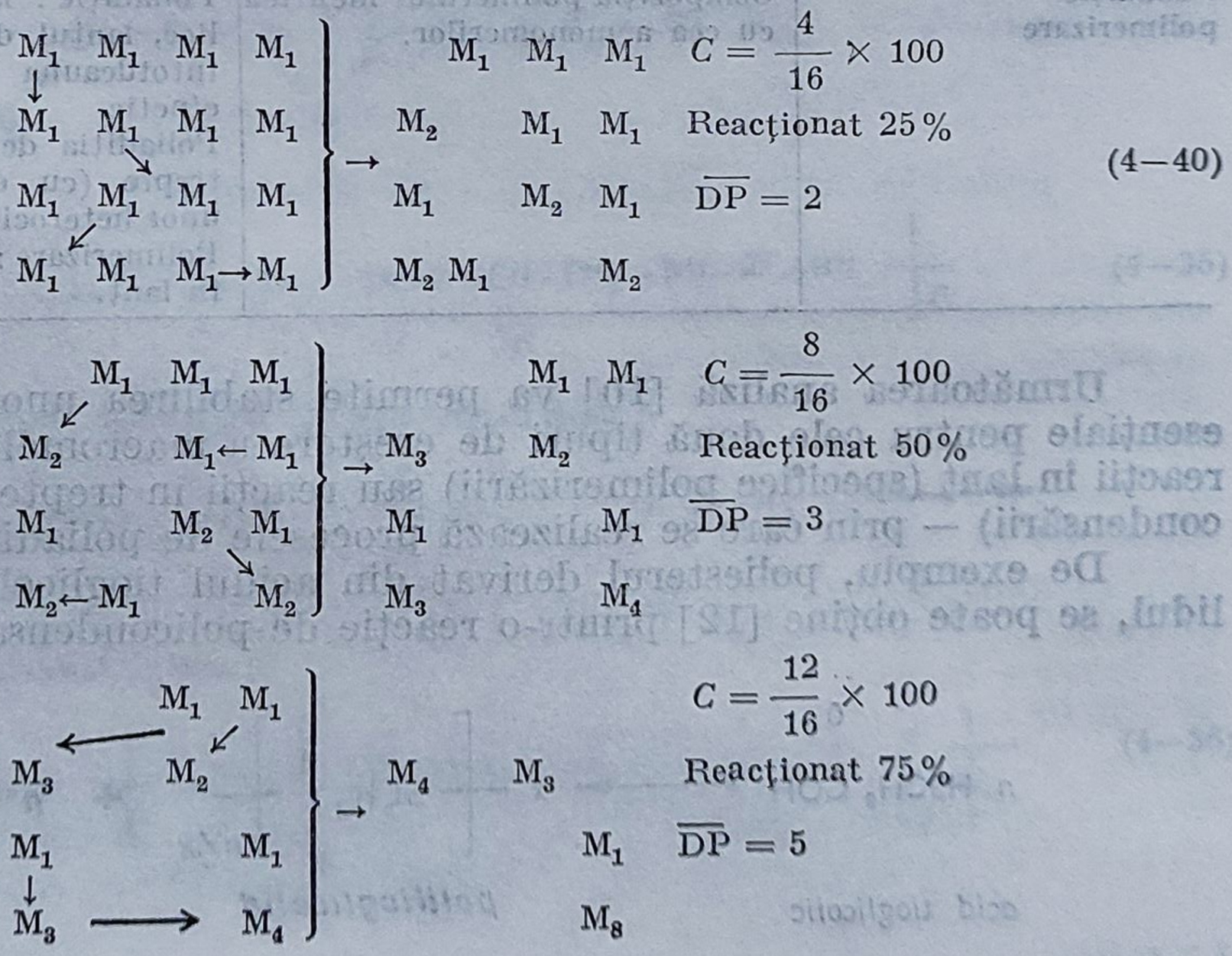
ditioglicolid — politioglicolid

(4—39)

Compoziţia elementară sau spectrele IR şi RMN (analize al căror rezultat depinde numai de structura unităţii ce se repetă — dacă se face abstracţie de influenţa oricum neglijabilă a grupelor finale) ale produsului de reacţie în trepte (ec. (4—38)) sau în lanţ (ec. (4—39)) vor fi întru totul similare, în timp ce proprietăţile fizice dependente de masa moleculară substituită, temperatura de înmuiere, vîscozitatea topirii vor fi total diferite (vide infra).

i. *Formarea polimerilor prin reacţii în trepte*

În reacţia descrisă de ecuaţia (4—38), oricare macromoleculă în creştere va conţine drept grupe finale —SH şi —COOH. În plus, se poate presupune că viteza reacţiei de esterificare dintre o unitate de monomer şi lanţul de polimer este aceeaşi cu cea a esterificării a două molecule de monomer [2]. În consecinţă, după apariţia dimerilor, aceştia vor forma cu aceeaşi uşurinţă trimeri (cu monomerul) sau tetrameri, iar lanţul de polimer, şi odată cu acesta gradul mediu de polimerizare, $\overline{DP}$, va creşte, relativ încet, cu aproximativ aceeaşi viteză în fiecare nouă treaptă de condensare, în timp ce conversia, C, va tinde mai repede spre valoarea maximă, ca în următoarea schemă ce se referă la un domeniu strict delimitat din mediul de reacţie :

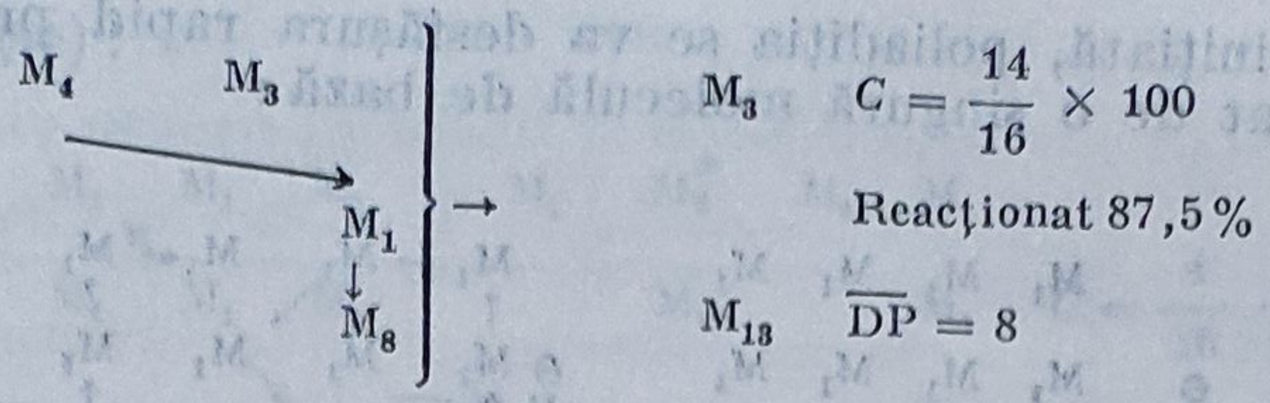


$C = \frac{4}{16} \times 100$ Reacţionat 25 % $\overline{DP} = 2$

$C = \frac{8}{16} \times 100$ Reacţionat 50 % $\overline{DP} = 3$

$C = \frac{12}{16} \times 100$ Reacţionat 75 % $\overline{DP} = 5$

(4—40)



Conversia este reprezentată în aceste reacții de procentul moleculelor consumate, care, indiferent de mărimea lor în etapele ulterioare, vor conține aceleași grupări funcționale terminale. Drept urmare, pentru domeniul particular ales, gradul de polimerizare ce se poate atinge va fi 16, pentru o conversie de 93,75 % $\left(C = \frac{15}{16} \cdot 100\right)$. Pentru realizarea unei conversii cantitative (presupunînd cazul ideal că nu se formează produși ciclici) — și în consecință un grad înalt de polimerizare — produsele din aceste domenii localizate trebuie să se combine ($\overline{DP} = 32$ se va atinge pentru $C = 96{,}87$ %, $\overline{DP} = 48$ pentru $C = 97{,}92$ % etc.).

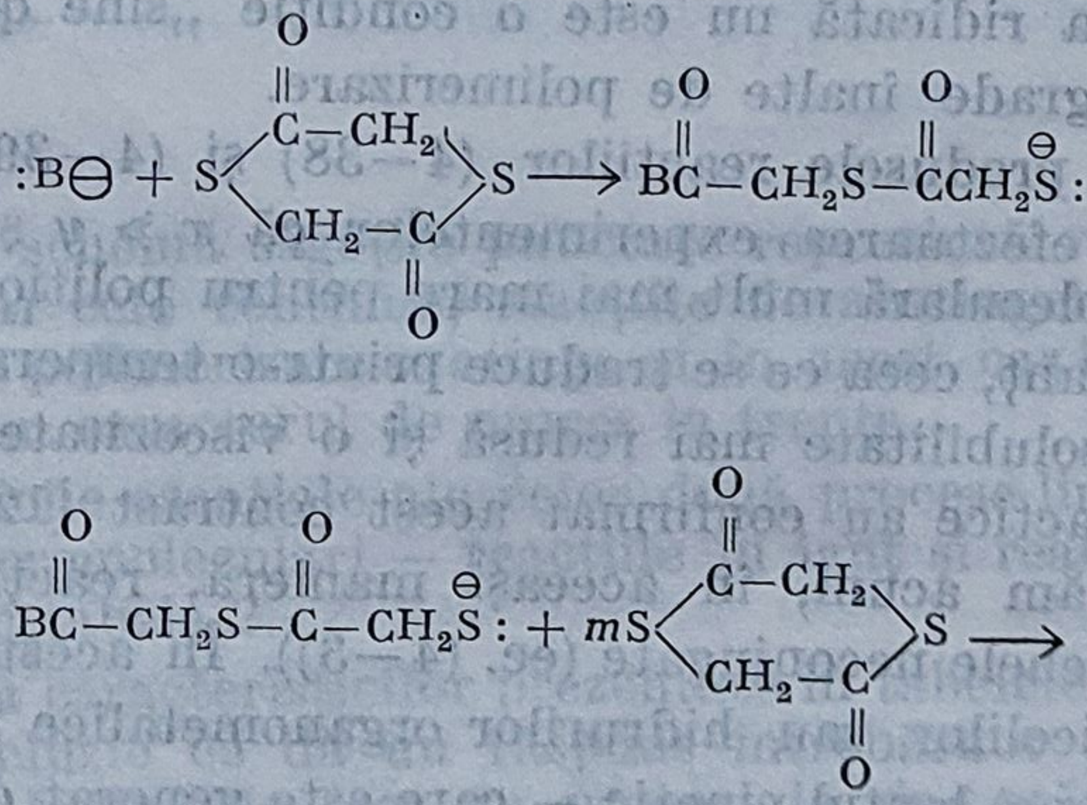
În concluzie, să reținem din acest exemplu că, în cazul reacțiilor în trepte de formare a polimerilor:

a) viteza de creștere a lanțului este mică;

b) atingerea greutăților moleculare mari se realizează la conversii ridicate.

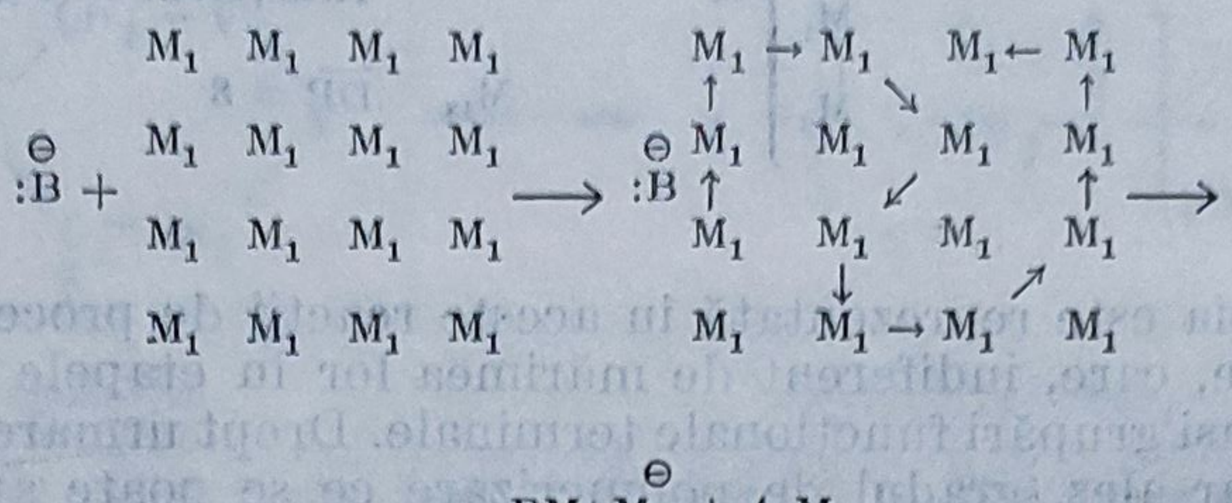
ii. *Formarea polimerilor prin reacții în lanț*

Inițierea în cazul poliadiției ditioglicolidului (ec. (4—39)) presupune adăugarea în sistem a unei baze puternice, $:B\ominus$, în cantități catalitice (vezi cap. 4—3):



(4—41)

Odată inițiată, poliadiția se va desfășura rapid printr-un lanț de reacții generat de o singură moleculă de bază:



$$\longrightarrow \mathrm{BM_{11}M}:^{\ominus} + 4\ \mathrm{M_1} \qquad (4-42)$$

$$C = \frac{12}{16} \cdot 100$$

75% reacționat

$$\overline{\mathrm{DP}} = 12.$$

În absența reacțiilor de terminare sau a celor de transfer, numărul de macromolecule va fi același cu numărul moleculelor de inițiator reacționate, adică, altfel spus, lanțul de polimer este identic cu lanțul cinetic. Din schema (4—42) se vede că în domeniul particular ales, $\overline{\mathrm{DP}} = 12$ pentru $C = 75\ \%$ (la un proces în trepte același grad de polimerizare se realizează la conversii de peste 90 %), iar macromolecula este în continuare activă („vie"), putînd crește în regiunile limitrofe. Numai o conversie completă a unităților de monomer sau o reacție de transfer poate determina terminarea acestei poliadiții.

Principalele concluzii ce se pot desprinde din acest exemplu sînt:

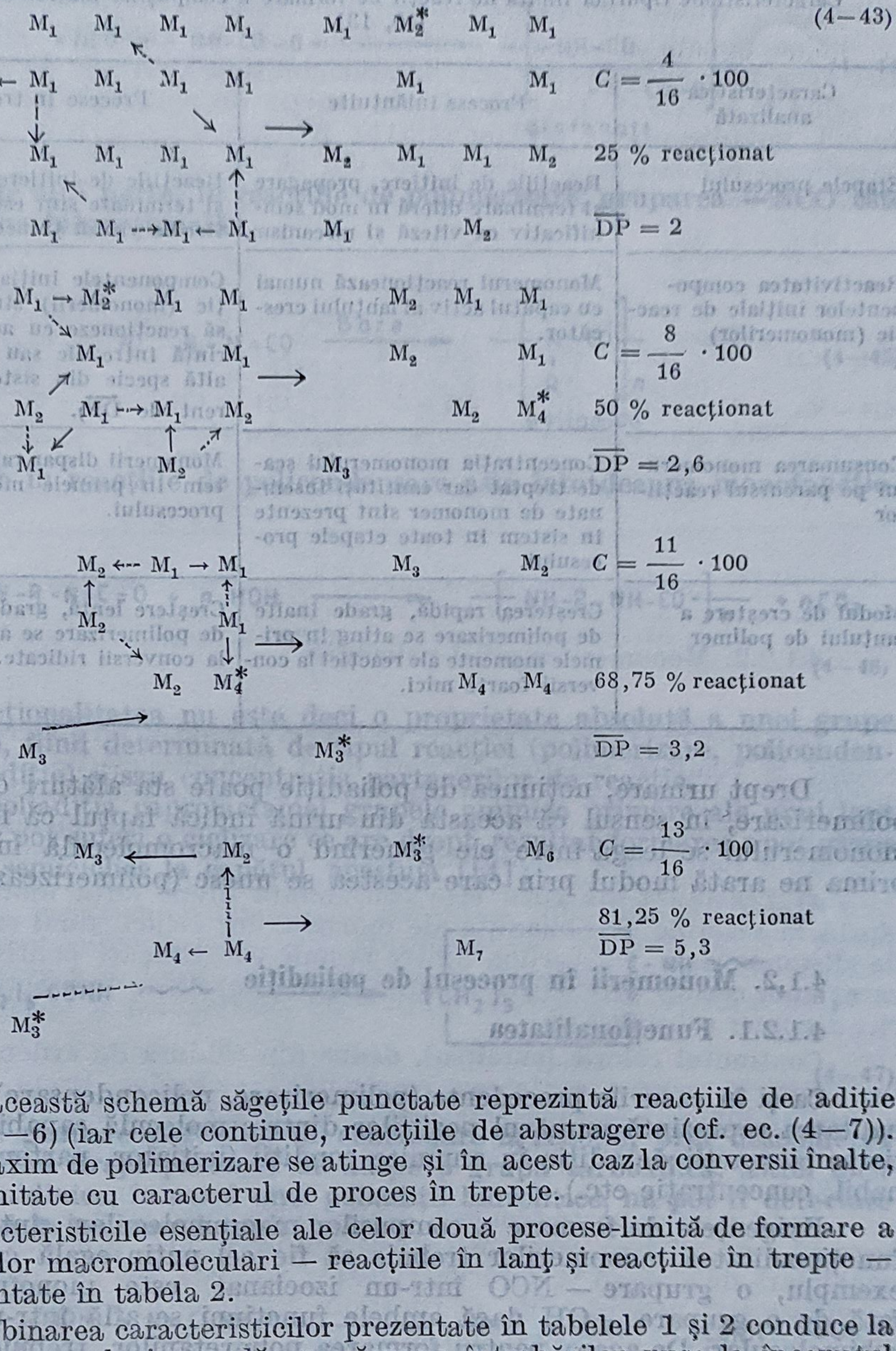
a) în cazul procesului înlănțuit de formare a polimerilor, viteza de creștere a lanțului este foarte mare;

b) conversia ridicată nu este o condiție „sine qua non" pentru atingerea unor grade înalte de polimerizare.

Comparînd produsele reacțiilor (4—38) și (4—39) se poate spune încă înainte de efectuarea experimentelor că $x \gg y$ și deci $n/y \gg n/x$, adică o masă moleculară mult mai mare pentru politioglicolidul realizat prin reacțiile în lanț, ceea ce se traduce printr-o temperatură mai ridicată de înmuiere, o solubilitate mai redusă și o vîscozitate în topitură mai mare. Datele practice au confirmat acest contrast [12].

Să examinăm acum, în aceeași manieră, reacția de poliadiție a tioglicolilor la dienele neconjugate (ec. (4—3)). În acest caz (și similar în cazul adiției glicolilor sau hidrurilor organometalice la diene și acetilene sau diacetilene) lanțul cinetic — care este generat de un singur fragment de inițiator — este implicat în formarea mai multor lanțuri de polimer. Drept rezultat, atît etapa de propagare cît și etapa de terminare se desfășoară simultan, la adiția fiecărei noi unități de monomer și astfel formarea macromoleculelor presupune o succesiune de starturi și opriri

(trepte de reacţie) :



În această schemă săgeţile punctate reprezintă reacţiile de adiţie (cf. ec. (4—6) (iar cele continue, reacţiile de abstragere (cf. ec. (4—7)). Gradul maxim de polimerizare se atinge şi în acest caz la conversii înalte, în conformitate cu caracterul de proces în trepte.

Caracteristicile esenţiale ale celor două procese-limită de formare a a compuşilor macromoleculari — reacţiile în lanţ şi reacţiile în trepte — sînt prezentate în tabela 2.

Combinarea caracteristicilor prezentate în tabelele 1 şi 2 conduce la următoarea concluzie ce dă un răspuns întrebărilor puse la începutul acestui capitol : Poliadiţia este un proces de sine stătător, ce completează polimerizarea şi policondensarea ca metode de sinteză a compuşilor macromoleculari. Ea poate decurge prin ambele tipuri de reacţii-limită particulare polimerizării (în lanţ) şi policondensării (în trepte),deosebirile esenţiale fiind de ordin cinetic (în special faţă de polimerizare) sau vizează mecanismul proceselor (în special faţă de policondensare).

Tabela 2

Caracteristicile tipurilor limită de reacţii de formare a compuşilor macromoleculari [10, 13]

Caracteristica analizată	Procese înlănţuite	Procese în trepte
Etapele procesului	Reacţiile de iniţiere, propagare şi terminare diferă în mod semnificativ ca viteză şi mecanism.	Reacţiile de iniţiere, propagare şi terminare sînt esenţial identice ca viteză şi mecanism.
Reactivitatea componentelor iniţiale de reacţie (monomerilor)	Monomerul reacţionează numai cu capătul activ al lanţului crescător.	Componentele iniţiale de reacţie (monomerii) sînt capabili să reacţioneze cu aceeaşi uşurinţă între ele sau cu oricare altă specie din sistem (indiferent de $\overline{DP}$).
Consumarea monomerului pe parcursul reacţiilor	Concentraţia monomerului scade treptat dar cantităţi însemnate de monomer sînt prezente în sistem în toate etapele procesului.	Monomerii dispar rapid din sistem în primele momente ale procesului.
Modul de creştere a lanţului de polimer	Creşterea rapidă, grade înalte de polimerizare se ating în primele momente ale reacţiei la conversii foarte mici.	Creştere lentă, grade mai mari de polimerizare se ating numai la conversii ridicate.

Drept urmare, noţiunea de poliadiţie poate sta alături de cea de polimerizare, în sensul că aceasta din urmă indică faptul că moleculele monomerului se leagă între ele generînd o macromoleculă în timp ce prima ne arată modul prin care acestea se unesc (polimerizează).

4.1.2. Monomerii în procesul de poliadiţie

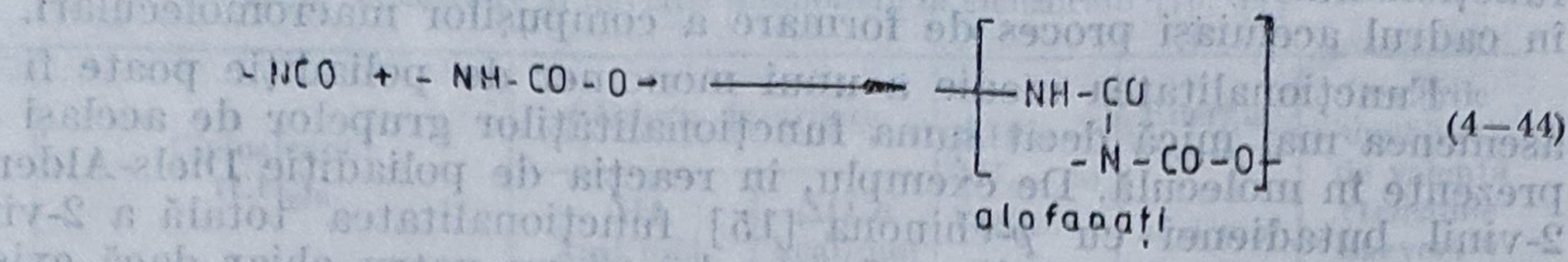
4.1.2.1. Funcţionalitatea

Ca şi în cazurile precedente (polimerizare, policondensare), funcţionalitatea reprezintă numărul poziţiilor dintr-o moleculă capabilă să participe la reacţii de adiţie în anumite condiţii (iniţiator, partener convenabil, concentraţie etc.).

Exigenţele de formare a compuşilor macromoleculari sînt aceleaşi: funcţionalitatea monomerilor trebuie să fie cel puţin egală cu doi. De exemplu, o grupare — NCO într-un izocianat este monofuncţională faţă de o grupare —OH dacă ambele funcţiuni se află într-un raport echimolecular. De aceea, pentru formarea poliuretanilor, trebuie să reacţioneze diizocianaţi cu dioli (cf. ec. (4—10)), prezenţi în sistem într-o concentraţie stoechiometrică.

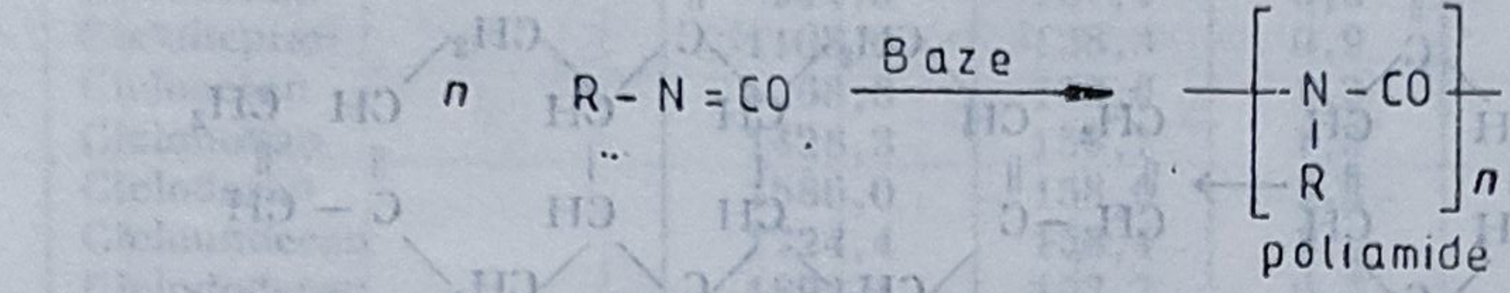
Dacă izocianatul este în exces, o parte din grupele uretanice —NH—CO—O— din polimer (ce conţin hidrogen activ) vor reacţiona cu diizocianatul (cf. ec. (4—44)) şi în consecinţă gruparea —NCO este semifuncţională deoarece la două grupe izocianat corespunde practic o singură

grupă hidroxil :



(4—44)

Pe de altă parte, în reacţiile de polimerizare, gruparea —NCO este ntotdeauna bifuncţională :



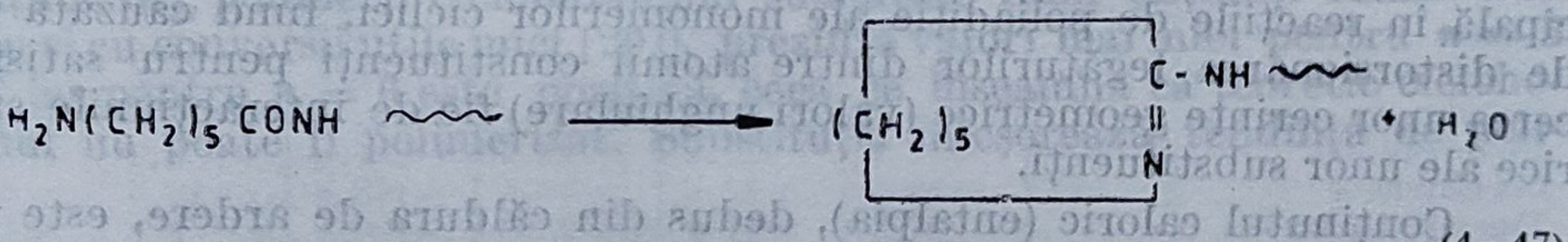
(4—45)

în timp ce în reacţiile de policondensare este întotdeauna monofuncţională :

(4—46)

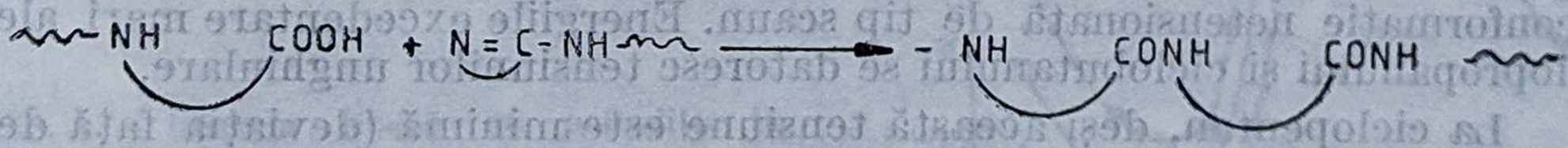
Funcţionalitatea nu este deci o proprietate absolută a unei grupe (funcţiuni), fiind determinată de tipul reacţiei (polimerizare, policondensare, poliadiţie) şi/sau concentraţia partenerilor de reacţie.

La poliadiţia caprolactamei grupele aminice primare ale unui lanţ de polimer pot suferi o ciclizare ce are drept rezultat formarea unor grupe amidinice semiciclice la capătul acestuia [14] :



(4—47)

Noua grupare participă în continuare la reacţie, prin deschiderea ciclului, avînd drept partener de adiţie o grupă carboxilică, astfel încît ciclurile amidinice, în cazul unei poliadiţii hidrolitice, nu pot fi detectate cu uşurinţă în polimerul topit :

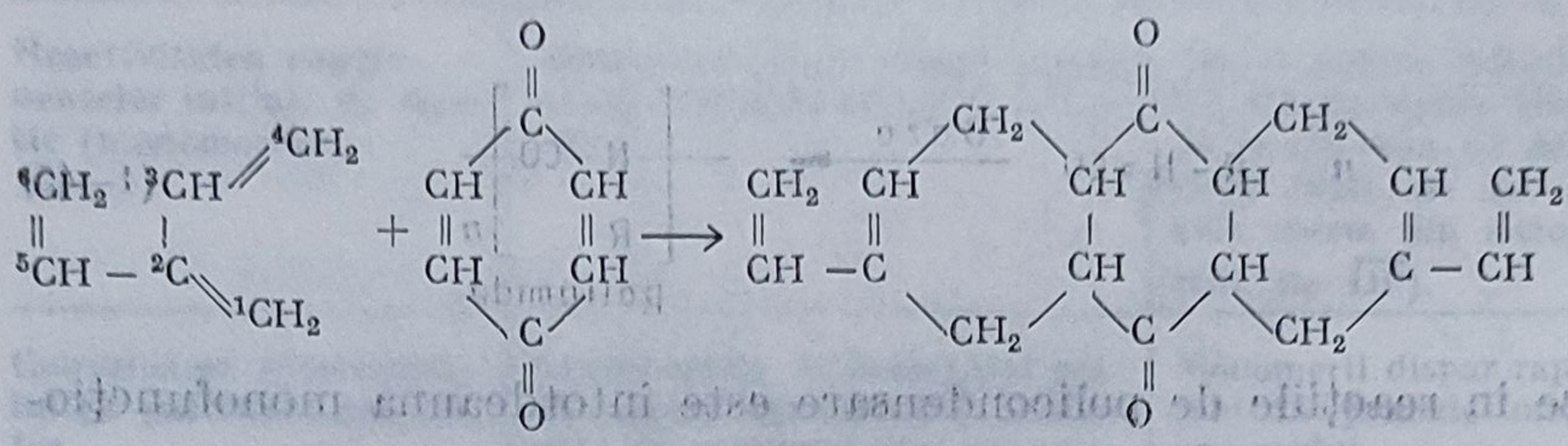


(4—48)

În condiţiile unei poliadiţii cationice, în care grupele carboxilice sînt virtual absente, cele bazice se regăsesc practic în totalitate sub forma ciclurilor amidinice.

În consecinţă intensitatea acestor reacţii secundare ce afectează funcţionalitatea medie a monomerului este dictată de natura iniţierii, în cadrul aceluiaşi proces de formare a compuşilor macromoleculari.

Funcţionalitatea medie a unui monomer de poliadiţie poate fi de asemenea mai mică decît suma funcţionalităţilor grupelor de acelaşi fel prezente în moleculă. De exemplu, în reacţia de poliadiţie Diels-Alder a 2-vinil butadienei cu *p*-chinona [15] funcţionalitatea totală a 2-vinil butadienei per moleculă lineară este doi (şi nu patru chiar dacă există două sisteme dienice identice, 1←3 şi 1←5):



etc.

(4—49)

4.1.2.2. Monomeri specifici poliadiţiei

Combinaţiile organice ciclice, ce conţin cel puţin un heteroatom, nu conduc la compuşi macromoleculari decît prin procese de adiţie. Tendinţa de polimerizare a heterociclurilor este condiţionată de: a) existenţa unei tensiuni în ciclu, b) natura iniţiatorului sau c) reactivitatea unei grupe funcţionale anumite din ciclu.

a) *Tensiunea din ciclu* este considerată drept forţa motrice principală în reacţiile de poliadiţie ale monomerilor ciclici, fiind cauzată fie de distorsionarea legăturilor dintre atomii constituenţi pentru satisfacerea unor cerinţe geometrice (valori unghiulare) fie de interacţiunile sterice ale unor substituenţi.

Conţinutul caloric (entalpia), dedus din căldura de ardere, este un bun criteriu pentru evaluarea reactivităţii ciclurilor. Drept referinţă, pentru discutarea acestui factor decisiv în poliadiţia heterociclurilor, s-au ales cicloalcanii, a căror stabilitate termodinamică este oglindită de datele tabelei 3.

După cum se poate remarca, dintre cicloalcanii cu $n = 3 - 7$, ciclohexanul este cel mai sărac în energie deoarece, deşi prezintă o deviere unghiulară de circa 5 % faţă de valoarea normală 109°28′, poate asuma o conformaţie netensionată de tip scaun. Energiile excedentare mari ale ciclopropanului şi ciclobutanului se datoresc tensiunilor unghiulare.

La ciclopentan, deşi această tensiune este minimă (deviaţia faţă de valoarea normală este de 0,66 %), energia excedentară — respectiv energia de tensionare — este rezultatul interacţiunilor sterice nefavorabile dintre atomii de hidrogen vecini.

O situaţie similară o prezintă cicloheptanul datorită interacţiunilor dintre atomii de hidrogen transanulari.

Tabela 3

Energii de tensionare și deviații unghiulare la cicloalcani [16, 17]

n	Cicloalcanul $(CH_2)_n$	Căldura de ardere		$\Delta H/n - \Delta H_{CH_2}$ a) kcal/mol	Energia excedentară kcal/mol	Devierile unghiului de valență (tensiune Baeyer) b)
		ΔH kcal/mol	$\Delta H/n$ kcal/mol			
3	Ciclopropan	499,8	166,6	9,2	27,6	24°44′
4	Ciclobutan	655,8	163,9	6,5	26,0	9°44′
5	Ciclopentan	793,6	158,7	1,3	6,5	0°44′
6	Ciclohexan	944,5	157,4	0,0	0,0	−5°16′
7	Cicloheptan	1108,0	158,3	0,9	6,3	−9°51′
8	Ciclooctan	1268,8	158,6	1,2	9,6	—
9	Ciclononan	1428,3	158,7	1,3	11,7	—
10	Ciclodecan	1586,0	158,6	1,2	12,0	—
11	Cicloundecan	1724,4	158,4	1,0	11,0	—
12	Ciclododecan	1892,4	157,7	0,3	3,6	—
15	Ciclopentadecan	2362,5	157,5	0,1	1,5	−23°16′
17	Cicloheptadecan	2672,4	157,2	−0,2	−3,4	—

a) Căldura de ardere pentru o grupă CH_2 din compușii aciclici, $\Delta H_{CH_2} = 157{,}4$ kcal/mol.

b) $\frac{1}{2}$ (109°28′ — unghiul de valență C—C) pentru o conformație plană.

Aceste date se reflectă și în capacitatea ipotetică (nu toți cicloalcani polimerizează, chiar dacă $\Delta G_p < 0$) de poliadiție a cicloalcanilor la 25° [18] prezentată în tabela 4. Pentru comparație, valorile celor mai reprezentative olefine [19] sînt incluse în aceeași tabelă. Se observă că pentru cicloalcanii nesubstituiți energia liberă este mare (ca modul) și negativă pentru $n = 3, 4, 8$ (1,1 dimetil ciclopropanul polimerizează ușor în prezența $AlBr_3$, polimerii ciclobutanului substituit fiind obținuți relativ mai greu și cu conversii utile mici [20]), prezintă valori mai mici pentru $n = 5$ și 7 iar pentru $n = 6$ este pozitivă, ceea ce înseamnă că teoretic ciclohexanul nu poate fi polimerizat. Substituția micșorează tendința de poli-

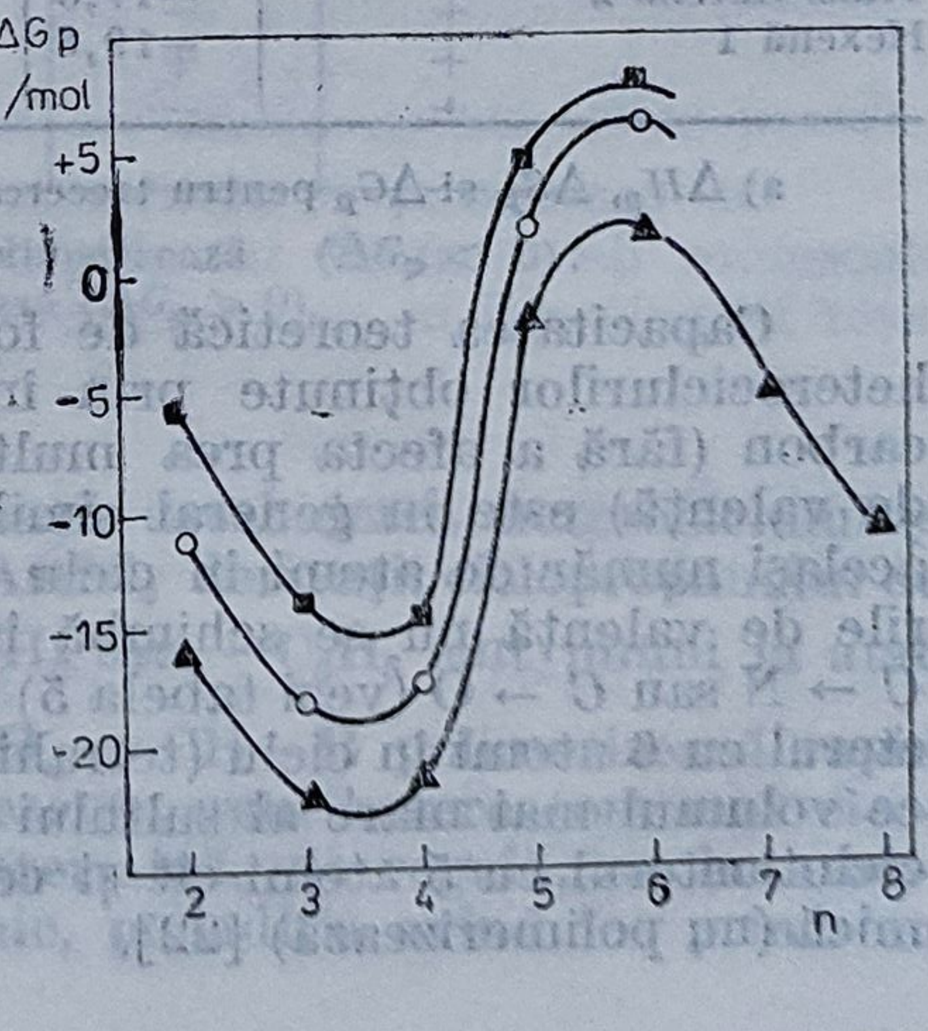


Fig. 1. — Energia liberă de poliadiție la 25°C a cicloparafinelor lichide :

(▲) $\overline{|\overline{\quad}(CH_2)_2\overline{\quad}|}$; (○) $H_3C-\overline{|CHCH_2)_{n-1}|}$

(■) $(H_3C)_2\,\overline{|C(CH_2)_{n-1}|}$

merizare datorită reducerii tensiunii din ciclu, în timp ce la olefine totdeauna $\Delta G_p < 0$, iar ΔH_p şi respectiv ΔS_p, oscilează în jurul aceloraşi valori. Aceste concluzii sînt ilustrate mai bine în figura 1 : atît pentru cicloparafinele nesubstituite cît şi pentru cele substituite forma curbelor de variaţie a ΔG este aceeaşi, cu un maxim pozitiv pentru $n = 6$

Tabela 4

Entalpia, entropia şi energia liberă (Gibbs) pentru polimerizarea ipotetocă[a] a cicloalcanilor şi a unor olefine la 25°C [18, 19]

Hidrocarbura n	ΔH_p		ΔS_p		ΔG_p	
	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol
1	2	3	4	5	6	7
$-(CH_2)_n-$						
3	−27,0	−113,0	−16,5	−69,1	−22,1	−92,5
4	−25,1	−105,1	−13,2	−55,3	−21,2	−88,8
5	− 5,2	− 21,8	−10,2	−42,7	− 2,2	− 9,2
6	+ 0,7	+ 2,9	− 2,5	−10,5	+ 1,4	+ 5,9
7	− 5,1	− 21,4	− 0,7	− 2,9	− 4,9	−20,5
8	− 8,3	− 34,8	+ 8,9	+37,3	−11,0	−46,1
$H_3C\,CH(CH_2)_{n-2}CH_2$						
3	−25,1	−105,1	−20,2	−84,6	−19,1	−80,0
4	−23,9	−100,1	−17,2	−72,0	−18,8	−78,7
5	− 4,1	− 17,2	−15,3	−64,1	+ 0,5	+ 2,1
6	+ 2,2	+ 9,2	− 7,6	−31,8	+ 4,5	+18,8
$(H_3C)_2C(CH_2)_{n-2}CH_2$						
3	−23,3	−97,6	−22,3	− 93,4	−16,6	−69,5
4	−22,3	−93,4	−18,0	− 75,4	−16,0	−67,0
5	− 3,2	−13,4	−15,7	−65,7	+ 1,5	+ 6,3
6	+ 1,8	+ 7,5	− 8,5	− 35,6	+ 4,3	+18,0
Propena	−20,1	−84,2	−26,9	−112,6	−12,1	−50,7
Butena−1	−20,0	−83,7	−26,9	−112,6	−12,0	−50,2
Isobutena	−17,1	−71,6	−26,6	−111,4	− 9,2	−38,5
Cis-Butena-2	−17,0	−74,9	−24,8	−103,8	−10,5	−44,0
Trans-Butenă-2	−17,0	−71,2	−23,9	−100,1	− 9,9	−41,5
Hexenă 1	−19,8	−82,9	−26,8	−112,2	−11,8	−49,4

a) ΔH_p, ΔS_p şi ΔG_p pentru trecerea lichid → stare condensată

Capacitatea teoretică de formare a compuşilor macromoleculari a heterociclurilor obţinute prin înlocuirea cu heteroatomi a atomilor de carbon (fără a afecta prea mult distanţele interatomice şi unghiurile de valenţă) este în general similară cu cea a cicloparafinelor ce conţin acelaşi număr de atomi în ciclu [21]. Distanţele interatomice şi unghiurile de valenţă nu se schimbă într-un mod radical pentru substituţiile $C \rightarrow N$ sau $C \rightarrow O$ (vezi tabela 5) şi în consecinţă ΔG_p este maxim pentru eterul cu 6 atomi în ciclu (tetrahidropiranul — nu polimerizează), în timp ce volumul mai mare al sulfului afectează aceste valori, astfel încît atît ciclotioeterul cu 5 atomi cît şi cel cu 6 atomi prezintă o tensiune ciclică mică (nu polimerizează) [22].

Totuşi tensiunea heterociclului nu este o condiţie suficientă pentru poliadiţie, natura heteroatomilor, numărul lor şi substituenţii schimbînd datele problemei de la o clasă de compuşi la alta.

Tabela 5

Valori geometrice pentru heterociclurile saturate [21]

Natura legăturii C—X	Lungimea legăturii C—X (Å)	Unghiul de valenţă C—X—C
C—C	1,54	109°28′
C—N	1,47	109°
C—O	1,44	111°
C—S	1,82	100°

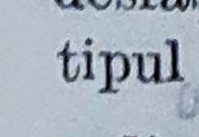
Semnul energiei libere (ΔG) pentru heterociclurile cu 5 şi 6 atomi este uneori acelaşi ca la polimerizarea cicloalcanilor corespunzători, de ex. eterii, formalii şi amidele ciclice, alteori inversat, de ex. cicloesterii, sau în ambele cazuri pozitiv, ca în cazul tioeterilor, iminelor şi anhidridelor ciclice (tabela 6).

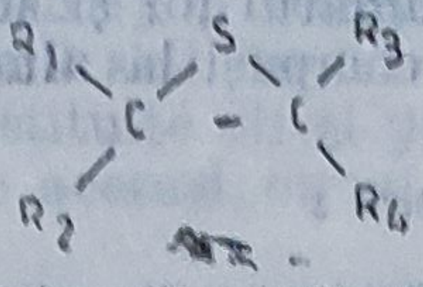
Tabela 6

Semnul energiei libere[a] la poliadiţia ciclurilor cu 5, 6 şi 7 atomi în ciclu [20]

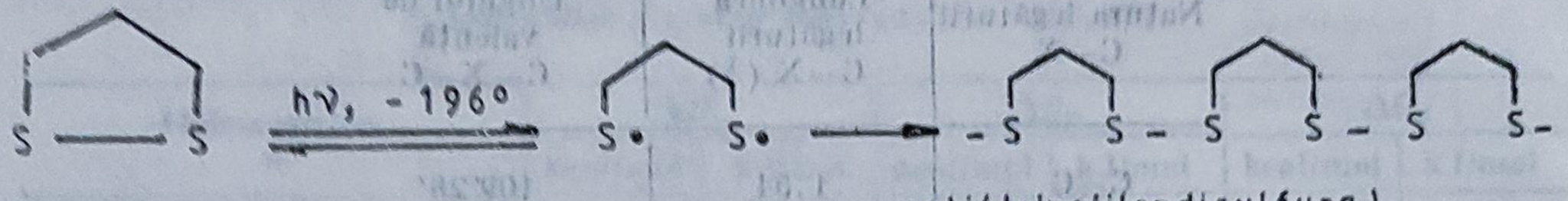
Clasa de monomeri	$-\Delta G_p$		
	5 atomi	6 atomi	7 atomi
Alcani	+	—	+
Eteri	+	—	+
Tioeteri [b]	—	—	+
Esteri	—	+	+
Anhidride	—	—	+
Amide	+	—	+
Imide	—	—	+
Uretani	desc.	+	+
Uree	+	—	+

a) semnul + arată că polimerizează ($\Delta G_p < 0$); semnul — arată că nu polimerizează ($\Delta G_p > 0$).
b) Bibliografie [9], p. 324.

b) *Natura iniţiatorului* condiţionează deschiderea heterociclului şi desfăşurarea reacţiilor de poliadiţie. Astfel, derivaţii ciclopropanului de tipul  , unde R = —CN, —$COCH_3$ sau —C_6H_5 sînt imuni la atac radicalic, în timp ce derivaţii vinilici $CH_2 = CH—R$ polimerizează rapid în aceleaşi condiţii de reacţie [23]. Prezenţa unui heteroatom mai electronegativ decît atomul de carbon determină, de regulă, ca heterociclurile să fie uşor deschise prin atac ionic, poliadiţia avînd loc printr-un

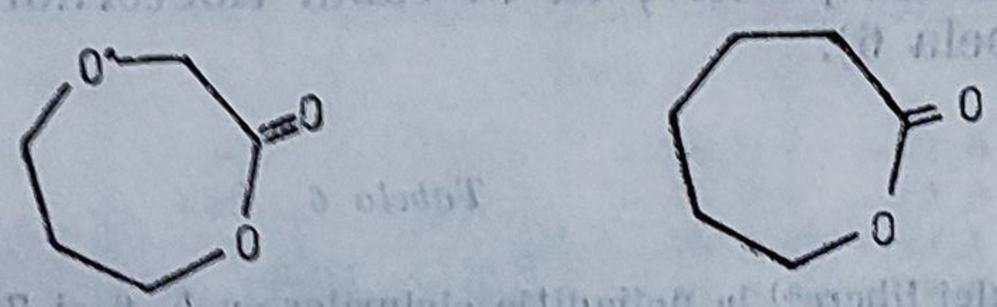
proces înlănțuit (vezi de ex. ecuațiile (4—22) — (4—25)). Tiiranii însă, cu formula generală  , în c are $R_1 - R_4 = F$, și disulfurile

ciclice, de exemplu trimetilen disulfura, sînt susceptibili, în anumite condiții, la poliadiții prin mecanism radicalic :

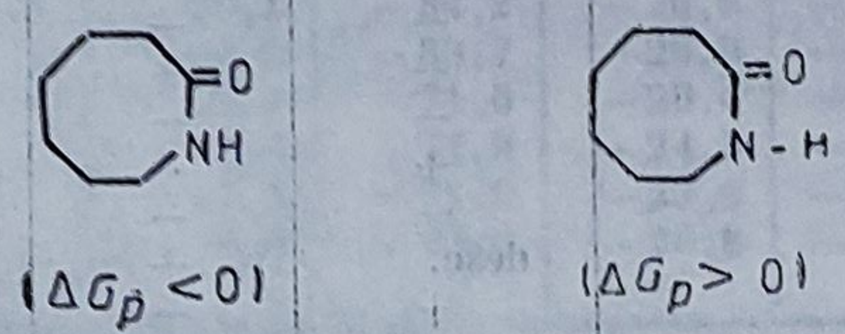


(4—50)

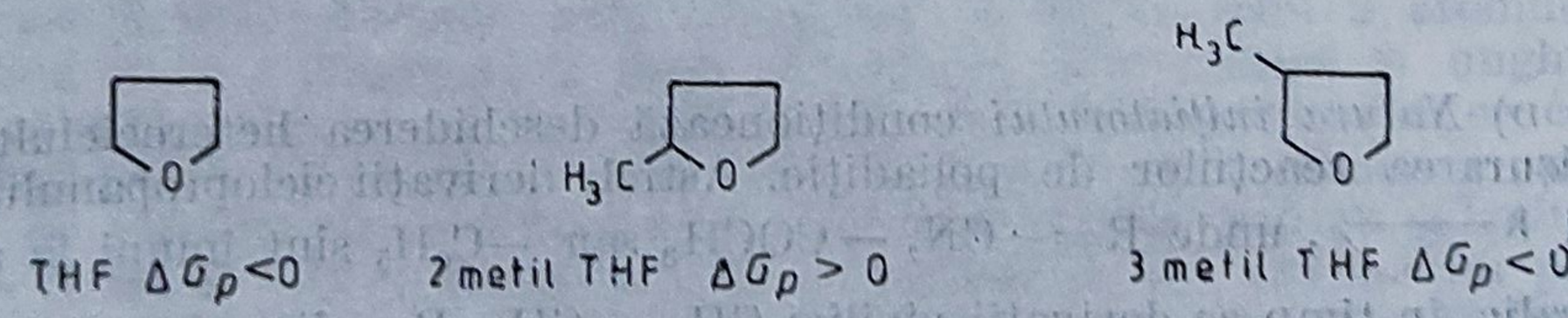
c) *Reactivitatea grupei funcționale* sau a ciclului este uneori determinată de prezența substituenților în ciclu, ca heteroatomi, sau la atomii componenți ai ciclului. De exemplu, înlocuirea cu 0 a unei grupe CH_2 în ε-caprolactonă micșorează reactivitatea lactonei așa de mult încît ciclul devine rezistent la atac ionic :



ε-caprolactama este foarte reactivă (ec. (4—20)) în timp ce derivații N-substituiți sînt inerți :



De asemenea, 2 metil tetrahidrofuranul nu deschide ciclul, spre deosebire de 3 metil tetrahidrofuran sau tetrahidrofuran care conduc ușor la polimeri în prezența ionilor :



Substituția cu fluor la tiirani (vezi mai sus) creează condițiile unei deschideri homolitice a legăturii $-CF_2-S-$ și exemplele pot fi continuate [24].

4.1.2.3. Alți monomeri de poliadiție

Deși reacția de obținere a poliuretanilor din diizocianați și dioli (ec. (4—10)) exemplifică cel mai bine poliadiția în trepte, nici unul din cei doi reactanți nu este specific acestui proces.

Diolii (alchilenglicolii) sînt monomeri tipici reacțiilor de policondensare ce vizează sinteza la scară industrială a poliesterilor și polieterilor [2] iar diizocianații participă atît la procese de policondensare cît și la cele de polimerizare (vezi cap. 4.2.)

De asemenea, majoritatea compușilor prezentați în ecuațiile de poliadiție (4—27) — (4—37) se întîlnesc frecvent în reacții fie de polimerizare (derivați vinilici, diene, acetilene) [1] fie de policondensare (diamine).

Monomeri specifici pot fi considerate însă hidrurile organometalice (ec. (4—27)) sau suboxidul de carbon (ec. (4—34)), participarea lor în procesele de formare a compușilor macromoleculari fiind limitată numai la reacțiile de poliadiție prin transfer de hidrogen. Acești derivați nu au fost discutați în capitolul anterior deoarece nu devin „monomeri" decît în prezența unor parteneri de reacție specifici, dacă este asigurată condiția de funcționalitate ($\geqslant 2$).

4.1.3. Aspecte termodinamice ale procesului de poliadiție

4.1.3.1. Echilibrul monomer-polimer [15]

Echilibrul dintre adiția și eliminarea unei unități de monomer, la capătul crescător al lanțului de polimer,

$$\sim\!\!\sim M_i^* + M \underset{k_{ap}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} \sim\!\!\sim M_{i+1}^* \qquad (4—51)$$

este independent de calea de reacție parcursă și în consecință de natura mecanismului (anionic, cationic sau radicalic, ultima unitate a lanțului crescător fiind în mod convențional notată cu un asterisc, putînd fi particularizată drept M_i^+, M_i^- sau $M_i^\cdot$).

Condițiile de echilibru (în special absența reacțiilor secundare datorate impurităților din sistem) sînt îndeplinite de regulă în cazul proceselor anionice, mai puțin în al celor cationice și rar în polimerizările și poliadițiile radicalice.

În conformitate cu ecuația (4—51), constanta de echilibru pentru adiție va fi :

$$k_e^a = \frac{[\sim\!\!\sim M_{i+1}^*]_e}{[M]_e\,[\sim\!\!\sim M_i^*]_e}. \qquad (4—52)$$

Dacă gradul de poliadiție este mare, și în consecință i și M sînt mari, concentrațiile lanțurilor crescătoare i și $i+1$ vor fi practic identice iar $k_e^{(n)}$ devine :

$$\lim_{[M\to\infty]} K_e^a \simeq \frac{1}{[M]_e}. \qquad (4—53)$$

Grade înalte de poliadiție se obțin normal la concentrații mici de inițiator. La poliadiția lauril lactamei $HN—(CH_2)_{11}—CO$, de exemplu,

starea de echilibru se atinge pentru un raport molar inițiator : monomer = = 1 : 100 (tabela 7).

Tabela 7

Echilibrul de poliadiție a lauril lactamei la 280°C [15]

Inițiator		Concentrația monomerului $\overline{M}$		
Tipul	Concentrația inițială mol/kg	Inițială mol/kg	$[M]_e$ mol/kg	
Acid fenil acetic	0,0501	5,03	0,108	20 300
Acid adipic	0,0509	5,03	0,108	20 300
Acid sebacic	0,0490	5,01	0,108	20 300
Acid ω-amino-undecanoic	0,0510	5,03	0,110	20 300
Hexametilen diamină	0,0687	5,02	0,107	20 300
Acid lauric	0,0494	5,01	0,107	20 300
A id lauric	0,4990	4,56	0,100	2 380
Acid lauric	1,2480	3,80	0,082	1 015
Acid lauric	2 ,4960	2,53	0,062	585

Se poate observa că $[M]$ nu este afectat de natura inițiatorului (acid sau amină). Pentru concentrații mari ale acestuia și deci mase moleculare mai mici ale poliamidei, concentrația monomerului la echilibru scade, deoarece prespunerea $[\sim M^*_{i-1}] \simeq [\sim M^*_i]$ nu mai este valabilă. În aceste cazuri, reacția la echilibru între inițiator și monomer începe să joace un rol important pe măsură ce raportul monomer/inițiator scade.

Pentru a calcula constantele de echilibru din concentrațiile la echilibru este mai întîi necesară stabilirea naturii echilibrelor. În plus, trebuie specificat dacă concentrația și activitatea sînt identice. Se disting trei cazuri :

I. Un inițiator XY reacționează cu monomerul M fiind încorporat în polimer (de exemplu poliadiția lactamelor). Folosind aceeași lactamă, $\overline{HN-(CH_2)_{11}-CO}$, iar ca inițiator acidul fenil acetic, $C_6H_5CH_2COOH$ ($X = C_6H_5CH_2CO-$, $Y = HO-$) în reacțiile de poliadiție apar două echilibre : unul între inițiator și monomer (de inițiere) :

$$XY + M \rightleftharpoons XMY; \quad K_e^i = \frac{[XMY]_e}{[XY]_e\,[M]_e} \tag{4-54}$$

și unul între polimer (XM_nY) și monomer (de adiție), constantele de echilibru fiind considerate independente de mărimea lanțurilor :

$$XM_{n-1}Y + [M] \rightleftharpoons XM_nY; \quad K_e^a = \frac{[XM_nY]_e}{[XM_{n-1}Y]_e[M]_e} \tag{4-55}$$

Gradul mediu de poliadiție $\overline{Y}_n$ a macromoleculei formate este dat, pentru orice conversie η_i, de numărul de unități de monomer component,

$\bar{X}_n$, la care se adaugă unitatea de iniţiator

$$(\bar{Y}_n)_\eta \ 100 = \frac{[M]_0 - [M]_e}{[XY]_0 - [XY]_e} + 1 = \bar{X}_n + 1, \qquad (4-56)$$

unde $[M]_0$ şi $[XY]_0$ reprezintă concentraţia iniţială a monomerului şi, respectiv, iniţiatorului.

Pentru determinarea constantelor de echilibru k_e^i şi k_e^a se defineşte concentraţia molară totală a tuturor speciilor din sistem :

$$\Sigma\,[n_i] = [XY]_e + [M]_e + [XMY]_e + [XM_2Y]_e + [XM_3Y]_e + \ldots \qquad (4-57)$$

Din ecuaţiile (4—54) şi (4—55) rezultă :

$$\Sigma[n_i] = [XY]_e + [M]_e + [M]_e\,[XY]_e\,k_e^i\{1 + k_e^a\,[M]_e + (k_e^a\,[M]_e)^2 + \ldots \qquad (4-58)$$

Înlocuind $Z = k_e^a[M]_e$, avem seria de acolade pentru $Z < 1$:

$$1 + Z + Z^2 + Z^3 + \ldots = \frac{1}{1-Z}. \qquad (4-59)$$

de unde :

$$\Sigma[n_i] = [XY]_e + [M]_e + \frac{[M]_e\,[XY]_e\,k_e^i}{1 - k_e^a[M]_e} \qquad (4-60)$$

Dar

$$[XY]_0 = [XY]_\theta + [XY]_{\text{polimer}}, \qquad (4-61)$$

unde

$$[XY]_{\text{polimer}} = \sum_n [XM_nY]_e. \qquad (4-62)$$

În conformitate cu ecuaţiile (4—57) şi (4—60)

$$\sum_n [XM_nY]_e = [XMY]_e + [XM_2Y]_e + [XM_3Y]_e + \ldots =$$

$$= \frac{[M]_e\,[XY]_e\,k_e^i}{1 - k_e^a\,[M]_e}. \qquad (4-63)$$

De asemenea gradul mediu de poliadiţie va fi :

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0}{[XM_nY]_e} = \bar{Y}_{n-1} \qquad (4-64)$$

iar concentraţia totală a unităţilor de monomer va cuprinde atît monomerul nereacţionat cît şi cel încorporat în polimer :

$$[M]_0 = [M]_e + \sum_n n[XM_nY]_e = [M]_e + ([XMY] + 2[XM_2Y] +$$

$$+ 3[XM_3Y] + \ldots) = [M]_e + [M]_e\,[XY]_e\,k_e^i/(1 - k_e^a\,[M]_e)^2. \qquad (4-65)$$

Gradul mediu de poliadiţie se poate scrie acum

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - k_e^a[M]_e} \qquad (4-66)$$

Combinînd ecuaţiile (4—61) — (4—66) şi rezolvînd pentru k_e^i se obţine :

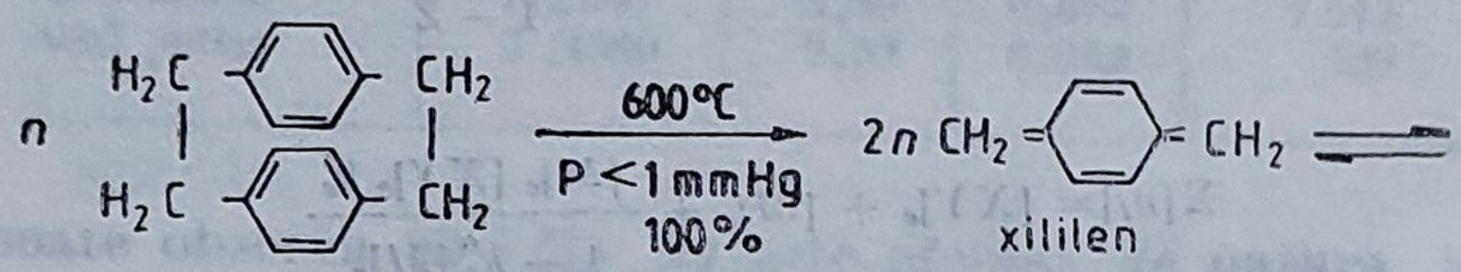
$$k_e^i = \frac{([XY]_0 - [XY]_e)^2}{[XY]_e\,[M]_e\,([XY]_0 - [XY]_e + [M]_0 - [M]_e)} \qquad (4-67)$$

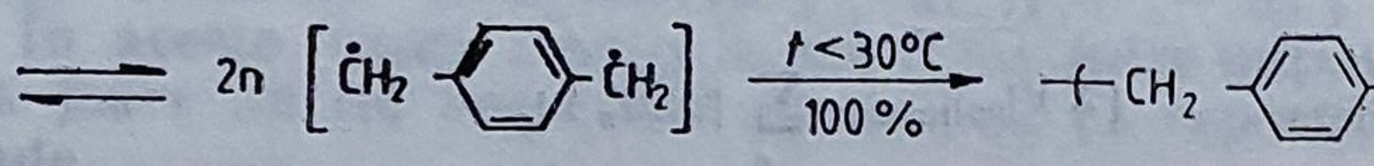
iar pentru constanta de echilibru de adiţie :

$$k_e^a = \frac{\bar{Y}_n - 1}{[M]_e\,\bar{Y}_n} \qquad (4-68)$$

Pentru grade înalte de poliadiţie ($\bar{Y}_n \simeq \bar{X}_n > 100$) aceste relaţii se reduc la expresiile din tabela 8, deoarece $[XY]_0 \gg [XY]_e$ şi $[M]_0 - [M]_e \gg [XY]_0 - [XY]_e$.

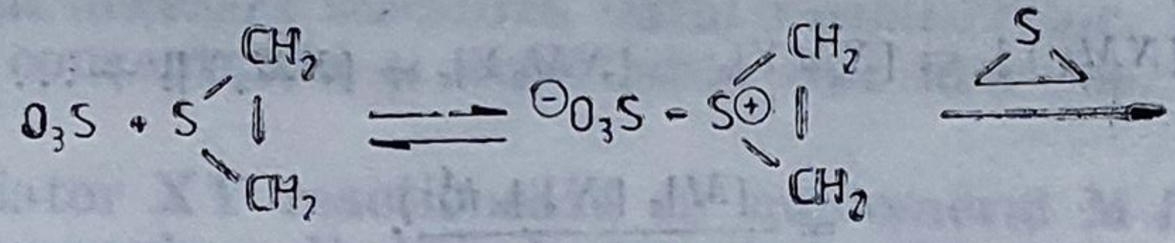
II. Poliadiţia are loc fără iniţiator sau iniţiatorul este un catalizator adevărat, de exemplu poliadiţia trimetilen disulfurii (ecuaţia (4—50)) sau a ciclo (di-1,4 fenilen etenei) — fără iniţiator — sau poliadiţia tiiranului în prezenţa zwitter-ionilor [25] :



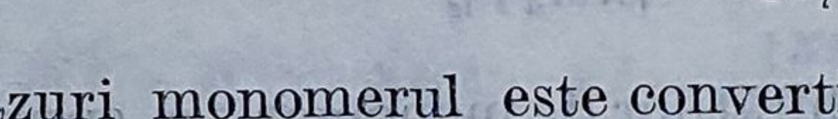


(4—69)

şi



(4—70)



În aceste cazuri monomerul este convertit mai întîi într-o specie activă (diradical, zwitter-ion) care este în echilibru cu forma neactivă :

$$M \rightleftharpoons M^*; \quad k_e^i = \frac{[M^*]}{[M]} \qquad (4-71)$$

iar forma activă asigură poliadiţia :

$$M^* + M \rightleftharpoons M_2^*$$

$$M_2^* + M \rightleftharpoons M_3^* \text{ etc}; \quad k_e^a = \frac{[M_n^*]}{[M_{n-1}^*][M]} \cdot n \geqslant 2 \qquad (4-72)$$

III. Poliadiţia decurge fără participarea iniţiatorilor sau crearea unei stări de echilibru între specia activă şi monomerul neactivat (de exemplu reacţiile Diels-Alder) :

$$M + M \rightleftharpoons M_2 \quad k_e^i = \frac{[M_2]}{[M]^2} \tag{4-73}$$

$$M_2 + M \rightleftharpoons M_3 \quad \text{etc}\,; \; k_e^a = \frac{[M_n]}{[M_{n-1}]\,[M]}, \; n \geqslant 2 \tag{4-74}$$

Tabela 8

Constantele de echilibru şi gradul mediu de polimerizare pentru reacţiile de poliadiţie [15]

Mărimea	Tipul poliadiţiei		
	I	II	III
k_e^a	$\dfrac{\overline{Y}_n - 1}{[M]_e\, Y_n}$	$\dfrac{\overline{X}_n - 1}{[M]_e\, \overline{X}_n}$	$\dfrac{\overline{X}_n - 1}{[M]_e\, \overline{X}_n}$
k_e^i	$\dfrac{[XY]_0^2}{[M]_e[XY]_e([M]_0 - [M]_e)}$	$\dfrac{[XY]_0^2}{[M]_e\,([M]_0 - [M]_e)}$	$\dfrac{[XY]_0^2}{[M]_e^2\,([M]_0 - [M]_e)}$
$\overline{Y}_n$	$\dfrac{[M]_0 - [M]_e}{[XY]_0}$	$\overline{X}_n$	$\overline{X}_n$

4.1.3.2. Influenţa condiţiilor de reacţie

Energia Gibbs molară de poliadiţie pentru tranziţia $m \rightarrow p$ (monomer-polimer), ΔG_{mp}^m, poate fi calculată din constanta k_e^a a echilibrului poliadiţie - depoliadiţie :

$$\Delta G_{mp}^m = -\,\mathrm{RT}\ln k_e^a \tag{4-75}$$

Dacă constanta k_e^a se determină din concentraţiile molare, ca în paragraful precedent, atunci energia ΔG_{mp}^m rezultată nu este întotdeauna aceeaşi cu energia molară Gibbs a întregului proces, ΔG_{xx}^m, deoarece trebuie să se ia în considerare şi interacţiunile dintre monomer şi polimerul format. Aceste interacţiuni variază funcţie de starea de agregare a celor două substanţe.

În cele mai multe cazuri, poliadiţia se realizează cu monomeri lichizi, rezultînd polimeri într-o stare condensată, energia Gibbs ΔG_{lc}^m (vezi tabela 9 pentru indici) fiind considerată pentru conversia a 1 mol monomer lichid în 1 mol unităţi de monomer încatenate în polimer amorf la o temperatură superioară celei de tranziţie sticloasă.

La temperatură şi presiune constante,

$$\Delta G^m = \Delta G_{lc}^m - \Delta G_{\mathrm{mon}}^m + \Delta G_{\mathrm{pol}}^m - \Delta G_{\mathrm{sol}}^m = 0 \tag{4-76}$$

unde $\Delta G_{\mathrm{mon}}^m$, $\Delta G_{\mathrm{pol}}^m$ şi $\Delta G_{\mathrm{sol}}^m$ sînt energiile Gibbs molare parţiale ale monomerului, polimerului, şi respectiv, solventului.

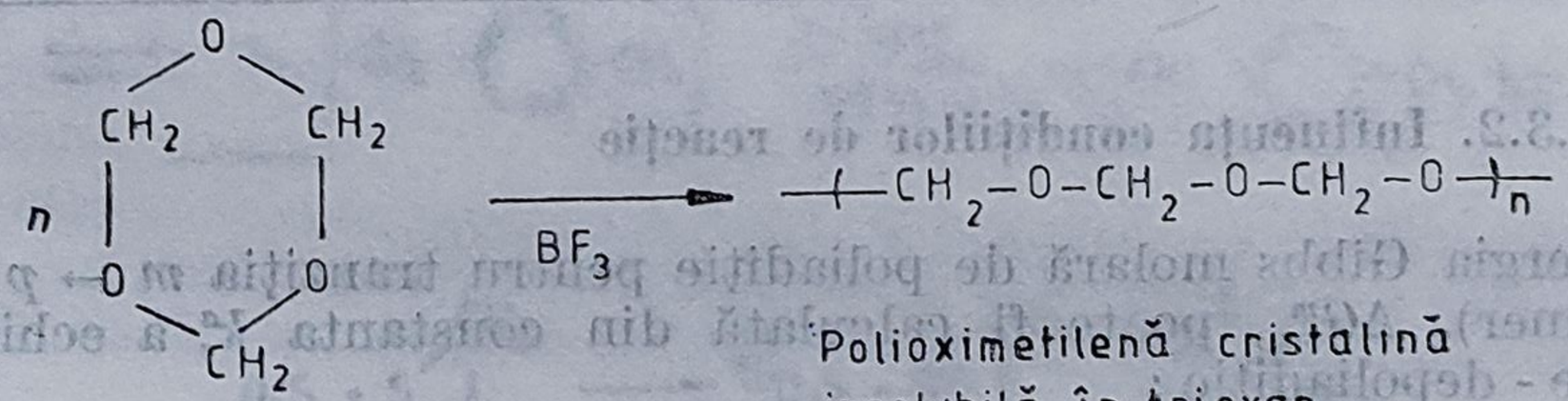
Tabela 9

Indicii xx pentru cantităţile termodinamice molare ΔG^m_{xx}, ΔH^m_{xx} şi ΔS^m_{xx} în procesul de poliadiţie

Tipul procesului	Indicii xx
Gaz (1 atm) → Gaz (1 atm)	*gg*
Gaz (1 atm) → Stare condensată amorfă	*gc*
Gaz (1 atm) → Stare condensată cristalină	*gc'*
Lichid → Stare amorfă condensată	*lc*
Lichid → Stare cristalină amorfă	*lc'*
Lichid → Soluţie de polimer în monomer	*ls*
1 M soluţie monomer → 1 M soluţie de unităţi de monomer în polimer	*ss*
1 M soluţie monomer → polimer insolubil în stare condensată	*sc*

Dacă volumele parţiale molare ale monomerului, unităţilor monomere din polimer şi solventului sînt întotdeauna egale, atunci se disting următoarele trei cazuri simple :

1. Un monomer lichid este convertit prin poliadiţie într-un polimer care este insolubil în monomer, de exemplu poliadiţia trioxanului :

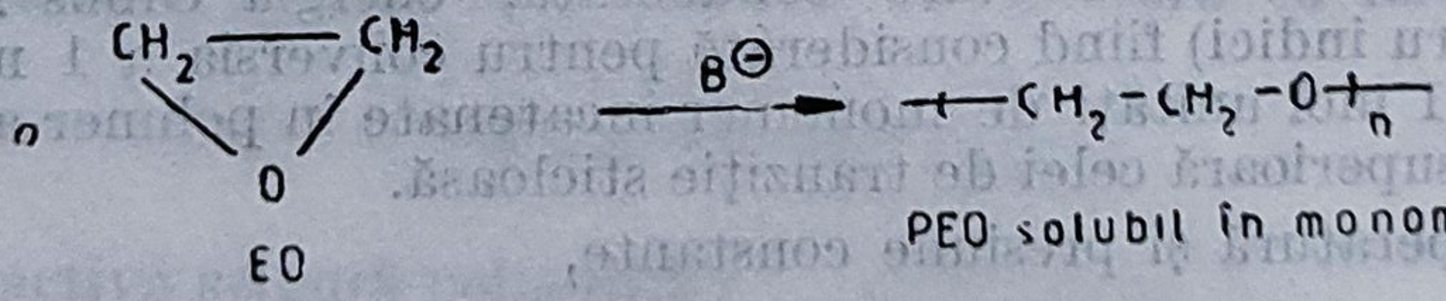


(4—77)

Ca precipitat, polimerul nu contribuie la energia Gibbs a procesului astfel încît

$$\Delta G = \Delta G^m_{mp} \qquad (4-78)$$

2. Un monomer lichid este convertit într-un polimer solubil în monomer, de exemplu etilenoxidul (EO) :



(4—79)

În acest caz trebuie să se ia în considerare şi energia Gibbs de amestecare :

$$\Delta G^m_{lc} = \Delta G^m_{\text{mon}} - \Delta G^m_{\text{pol}} = RT\,[\ln \Phi_{\text{mon}} + \chi_{mp}(\Phi_{\text{pol}} - \Phi_{\text{mon}}) + 1] \qquad (4-80)$$

unde Φ_{mon} și Φ_{pol} sînt fracțiile volumetrice ale monomerului, respectiv polimerului, χ_{mp} este parametrul de interacțiune monomer-polimer [26].

Raportul $\Delta G^m_{lc}/RT$ poate fi calculat pentru diferite valori ale parametrilor χ_{mp} iar $\Phi_{mon} = 1 - \Phi_{pol}$. Din tabela 10 se poate observa că ΔG^m_{lc} nu este prea sensibil la variația lui χ_{mp} pentru concentrații ale polimerului pînă la circa 50 %. În plus, χ_{mp} nu se schimbă în mod semnificativ cu temperatura [27].

Tabela 10

Variația raportului $\Delta G^m_{lc}/RT$ cu Φ_{mon} pentru diferite valori ale parametrului χ_{mp} în timpul conversiei unui monomer lichid într-un polimer topit cu grad înalt de poliadiție ($\overline{X}_n \to \infty$)

Φ_{mon}	$\Delta G^m_{lc}/RT$		
	$\chi_{mp} = 0{,}3$	$\chi_{mp} = 0{,}4$	$\chi_{mp} = 0{,}5$
0,01	−3,31	−3,21	−3,12
0,05	−1,73	−1,64	−1,55
0,10	−1,06	−0,98	−0,90
0,20	−0,43	−0,37	−0,31
0,30	−0,09	−0,05	−0,01
0,40	0,14	0,16	0,18
0,50	0,31	0,31	0,31
0,60	0,43	0,41	0,39
0,70	0,52	0,48	0,44
0,80	0,60	0,54	0,48
0,90	0,65	0,57	0,49
0,95	0,68	0,59	0,50
0,99	0,70	0,60	0,50

Relația (4—80) se verifică bine experimental, de exemplu, la poliadiția THF (figura 2). Formarea polimerului în acest caz devine termodinamic imposibilă peste 82°C.

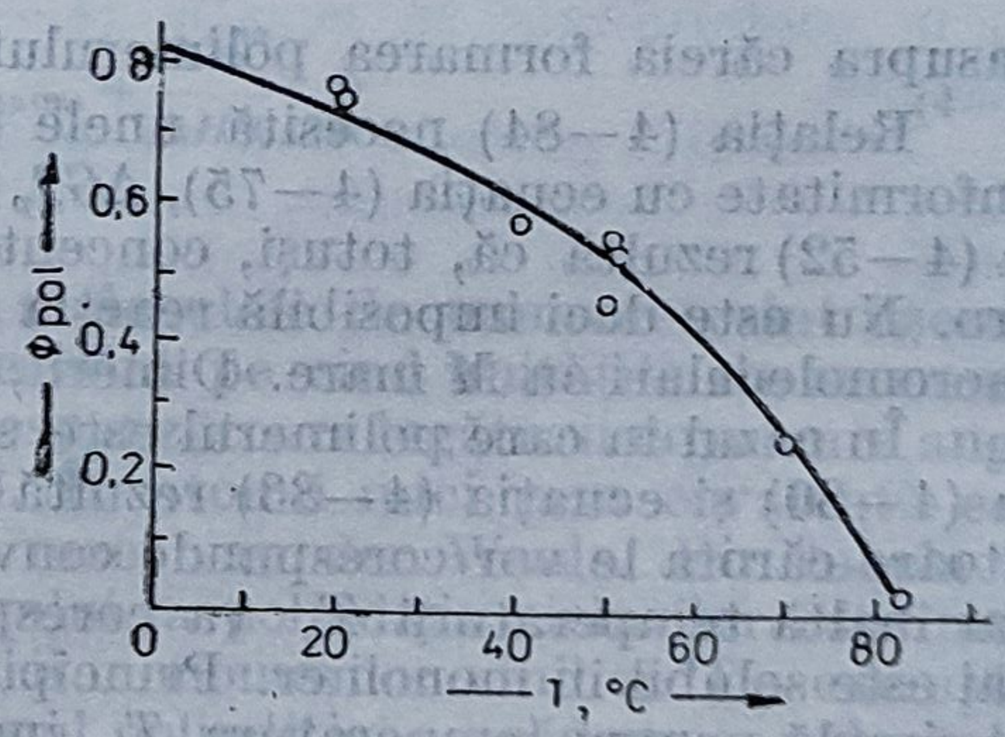


Fig. 2. — Echilibrul polimer-monomer la poliadiția THF. Curba calculată pentru $\chi_{mp} = 0{,}3$, $\Delta H^m_{lc} = -12{,}4$ kJ/mol și $\Delta S^m_{lc} = -40{,}8$ kJ^{-1} mol^{-1} [15].

3. Dacă poliadiția are loc în soluție și polimerul format este solubil în mediul de reacție, atunci trebuie să se aibă în vedere și parametrii solventului. Un exemplu îl poate constitui poliadiția THF, în solvenți organici aprotici.

Ecuația (4—80) modificată în acest sens devine :

$$\Delta G^m_{lc} = RT[\ln \Phi_{mon} + 1 + \chi_{mp}(\Phi_{pol} - \Phi_{mon}) + (\chi_{ms} - \chi_{ps})\,\Phi_s] \qquad (4-81)$$

unde χ_{ms} și χ_{ps} sînt parametrii de interacțiune ai monomerului (monomerilor dacă sînt doi parteneri de reacție, deci Φ_{mon_i} și $\chi_{m;s}$, $i=1,2$) și respectiv polimerului, cu solventul iar Φ_s reprezintă fracția volumetrică a solventului ($\Phi_{\text{mon}} + \Phi_{\text{pol}} + \Phi_s = 1$). În soluții foarte diluate $\Phi_s \simeq 1$ și în consecință $\Phi_{\text{pol}} - \Phi_{\text{mon}} = 0$, astfel încît relația (4—81) se simplifică:

$$\Delta G_{lc}^{m} = RT(\ln \Phi_{\text{mon}} + 1 + \chi_{ms} - \chi_{ps}) \qquad (4-82)$$

Influența solventului se oglindește și în neechivalența $\chi_{ms} \neq \chi_{ps}$ și poate fi uneori considerabilă. De asemenea, importantă devine și influența concentrației polimerului ($\chi_{mp} \neq 0$).

Dependența de temperatură a energiei molare Gibbs este dictată de principiul al doilea al termodinamicii:

$$\Delta G_{mp}^{m} = \Delta H_{mp}^{m} - T\Delta S_{mp}^{m} \qquad (4-83)$$

Se pot distinge următoarele patru cazuri particulare:

1. Entalpia de poliadiție $\Delta H_{mp}^{m} < 0$, entropia $\Delta S_{mp}^{m} > 0$. În consecință, $\Delta G_{mp}^{m} < 0$ pentru orice temperatură. Experimental nu se cunosc asemenea exemple.

2. $\Delta H_{mp}^{m} > 0$ iar $\Delta S_{mp}^{m} < 0$. Pentru orice temperatură $\Delta G_{mp}^{m} > 0$, deci procesul este imposibil.

3. $\Delta H_{mp}^{m} < 0$ și $\Delta S_{mp}^{m} < 0$. Este situația cea mai întîlnită în practică. Pe măsură ce temperatura crește, termenul $-T\Delta S_{mp}^{m}$ devine din ce în ce mai pozitiv. La un moment dat, $\Delta G_{mp}^{m} = 0$ iar $\Delta H_{mp}^{m} = T\Delta S_{mp}^{m}$. Există deci o temperatură termodinamică specifică de plafonare, notată cu T_c (de la englezescul „ceiling" = tavan), termenul fiind introdus pentru prima dată de Snow și Frey [28] (vezi și volumul I al prezentului tratat [1]:)

$$T_c = \frac{\Delta H_{mp}^{m}}{\Delta S_{mp}^{m}} \qquad (4-84)$$

deasupra căreia formarea polimerului devine imposibilă (vezi figura 2).

Relația (4—84) necesită unele comentarii. Cînd $k_e^a < 1$, atunci, în conformitate cu ecuația (4—75), $\Delta G_{mp}^{m} > 0$. Pentru $0 < k_e^a < 1$, din ecuația (4—52) rezultă că, totuși, concentrația polimerului $[\sim M_{i+1}^{*}]_e$ nu este zero. Nu este deci imposibilă reacția de poliadiție ci apariția compușilor macromoleculari cu M mare. Dimerii, trimerii etc. se pot forma.

În cazul în care polimerul este solubil în monomerul său, din ecuația (4—80) și ecuația (4—83) rezultă o serie de temperatururi T_c crescătoare cărora le vor corespunde conversii din ce în ce mai ridicate. Cea mai înaltă temperatură T_c va corespunde cazului în care polimerul nu mai este solubil în monomer. Principii cinetice logice conduc la o expresie simplă pentru temperatura T_c, indiferent dacă procesul este de polimerizare sau poliadiție (interesează numai echilibrul polimer-monomer și nu modul de formare din punctul de vedere al mecanismului sau cineticii).

La echilibru, vitezele reacțiilor de creștere a lanțului (de exemplu poliadiție), $V_p = K_p [p^*] [M]$, egalează pe cele de expulzare a monomerului din catena crescătoare (de-poliadiție), $V_{dp} = K_{dp} [p^*]$:

$$K_p [p^*]_e [M]_e = K_{dp} [p^*]_e [M]_e \qquad (4-85)$$

Înlocuind acum constantele de viteză din bine cunoscuta relație Arrhenius :

$$K = A\exp(-E^a/RT) \tag{4-86}$$

unde A este factorul preexponențial, E^a energia de activare a procesului iar R constanta universală a gazelor și făcînd indexarea corespunzătoare pentru A și E, se obține :

$$T_c = \frac{E_p^a - E_{dp}^a}{R\ln(Ap/Adp) + R\ln[M]} = \frac{\Delta H_{ss}^m}{\Delta S_{ss}^{0,m} R\ln[M]}, \tag{4-87}$$

unde, evident, s-a luat în considerare faptul că pentru grade mari de poliadiție $E_p^a - E_{dp}^a = \Delta H_{ss}^m$ iar $R\ln(Ap/Adp) = \Delta S_{ss}^{0,m}$. Aici $\Delta S_{ss}^{0,m}$ reprezintă schimbarea în entropia sistemului la trecerea a 1 M soluție de monomer în 1 M soluție de unități de monomer încatenate în polimer iar ΔH_{ss}^m schimbarea corespunzătoare în entalpie.

4. Dacă $\Delta H_{mp}^m > 0$ și $\Delta S_{mp}^m > 0$, atunci există o limită inferioară a tempetaturii termodinamice, T_f (de la floor = podea, în limba engleză), sub care echilibrul monomer $\rightleftharpoons$ polimer este complet deplasat spre stînga. Acest caz a fost observat pînă în prezent doar la reacția de poliadiție a ciclurilor de sulf, S_8, pentru care s-au obținut următoarele valori : $\Delta H_{mp}^m = -13{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_{mp}^m = 31{,}6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $T_f = 159°\text{C}$ (vezi cap. 4.3 pentru detalii).

Concentrațiile de echilibru și T_c sînt influențate și de presiunea din sistem. Astfel, în concordanță cu ecuația Clausius-Clapeiron, o schimbare a volumului molar, $\Delta V_c^m = V_{\text{pol}}^m - V_{\text{mon}}^m$, la tempetatura T_c va conduce la :

$$\frac{dT_c}{dP} = T_c \frac{\Delta V_c^m}{\Delta H^m} \tag{4-88}$$

sau după integrare :

$$\ln(T_c)_P = \ln(T_c)_{1\text{atm}} + \frac{\Delta V_c^m}{\Delta H^m} \cdot P \tag{4-89}$$

unde T_c este exprimat în grade K.

De regulă $\Delta V^m < 0$ deoarece moleculele de monomer sînt așezate la distanțe van der Waals una de cealaltă pe cînd unitățile de monomer în polimer se găsesc la distanțele corespunzătoare legăturii covalente angajate (de încatenare), ca în figura 3. În atomii mici raza covalentă este aproximativ o treime din lungimea razei van der Waals. Din tabela 11 se poate vedea că micșorarea volumului la poliadiția ciclurilor este mult mai redusă decît în cazul polimerizării monomerilor vinilici. De exemplu, oxidul de etilenă înregistrează în timpul poliadiției o scădere a volumului parțial de numai 23 %, deși, dacă se ia drept bază greutatea sa moleculară, reducerea ar trebui să fie circa 35 % (de exemplu volumul molar al stirenului, M = 104, se reduce cu circa 1/4 din scăderea observată la polimerizarea etilenei, M = 28, iar la butadienă, M = 56, cu circa 1/2, raportul reducerilor echivalînd raportul maselor [29]). Urmează că expansiunea volumetrică produsă la convertirea unei legături covalente carbon-oxigen, într-o distanță aproape van de Waals, prin deschiderea ciclurilor, contrabalansează reducerea volumetrică de încatenare. Din același

tabel se mai observă că reducerea volumului molar V^m_{mon} ca urmare a poliadiţiei se diminuează o dată cu mărirea ciclului. Cu alte cuvinte, cu cît atomii constituenţi se îndepărtează unul de celălalt prin deschi-

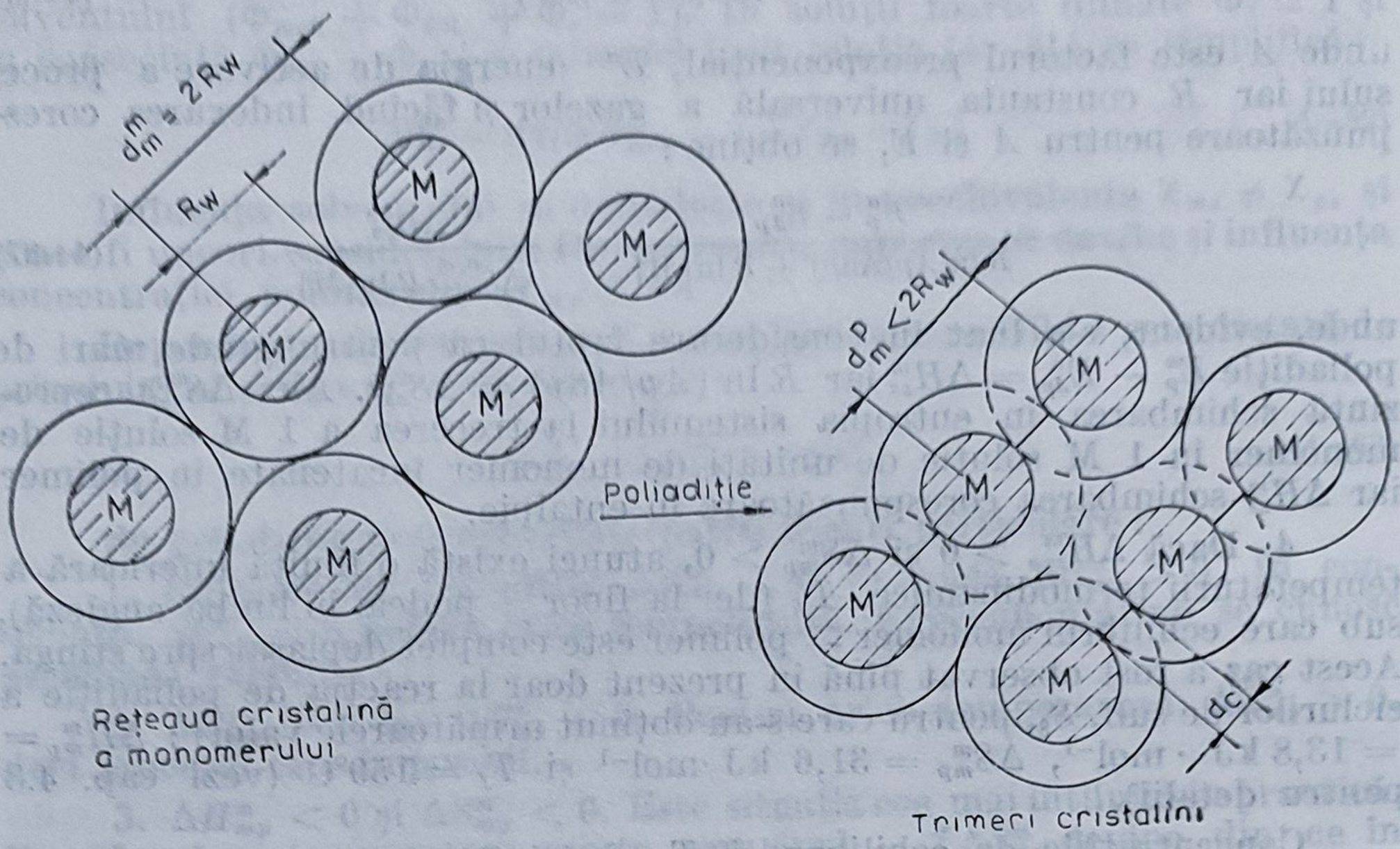


Fig. 3. — Scăderea volumului specific al monomerilor în urma poliadiţiei. M = monomer; R_w = raza Van der Waals; d^m_m = distanţa dintre două molecule de monomer în reţeaua cristalină a monomerului; d_c = distanţa de covalenţă; d^p_m = distanţa dintre două unităţi de monomer încatenate.

derea ciclului, asigurîndu-şi o rază van der Waals cît mai mare, cu atîta se reduce efectul încatenării monomerilor.

Deoarece, alături de ΔV^m, în cele mai multe cazuri şi ΔH^m este negativ, în conformitate cu ecuaţia (4—89), temperatura T_c va creşte cu presiunea.

Pe de altă parte, o dată cu presiunea va creşte şi temperatura de topire, T_t, a monomerului, făcînd dificilă poliadiţia, deoarece procesul trebuie să decurgă în fază solidă. Două tipuri de monomer se pot distinge la poliadiţia în faza solidă (iniţiată în mod obişnuit prin iradiere), în funcţie de energia de activare a procesului şi temperaturii limită:

a) Poliadiţia are loc imediat sub T_t a monomerului iar energia de activare (E_a) este mare, de exemplu 26,4 kJ/mol pentru β-propiolactonă, 40,2 kJ/mol pentru hexametil ciclotrisiloxan (vezi figura 4) şi 77 kJ/mol pentru trioxan. Deoarece numai o anumită fracţiune din E_a este necesară pentru treapta de propagare, molecula de monomer trebuie să aibă un anumit grad de mobilitate în celula unitară cristalină, responsabilă pentru valoarea mare a energiei E_a. Întrucît viteza reacţiei de poliadiţie este foare mare, factorul preexponenţial A din relaţia (4—86) se cere să fie de asemenea foarte mare, deoarece orientarea moleculei de monomer în reţeaua cristalină reduce considerabil factorul steric.

b) Procesul de poliadiţie decurge cu viteză mică chiar şi la temperaturi joase. Viteza globală de reacţie nu depinde de temperatură iar energia E_a este zero. Formaldehida pare a aparţine acestui grup (T_t =

Tabela 11

Reducerea (calculată) a volumului molar al monomerilor V^m_{mon} ca urmare a încatenării în compuși macromoleculari [29]

Monomerul	Numărul atomilor din moleculă ce se încatenează	Reducerea volumului, %
Etilenă	2	66
Stiren	2	14,5
Oxid de etilenă	3	23
Oxid de stiren	3	9
Oxid de propilenă	3	17
Oxid de izobutilenă	3	20
Butadienă	4	36
Cicloentan	5	12
Tetrahidrofuran	5	10
Cicloheptan	7	5
5-oxa-1,2 ditiaciclo-heptan	7	3
Ciclooctan	8	2
Tetramerul dimetil-silanoxidului	8	2

$= -92°C$, $\eta_{-131°C} = 23\%$ iar $\eta_{-196°C} = 45\%$), forța motrice a poliadiției fiind cristalizarea polimerului (polioximetilena nu se poate obține prin sinteză în stare amorfă) [31], dar $E_a = 11{,}7$ kJ/mol.

În stare cristalină potențialul chimic are cea mai scăzută valoare. Dacă polimerizarea este termodinamic posibilă ($\Delta G^m_{mp} < 0$), atunci întreaga cantitate de monomer din sistem ar trebui să fie convertită în

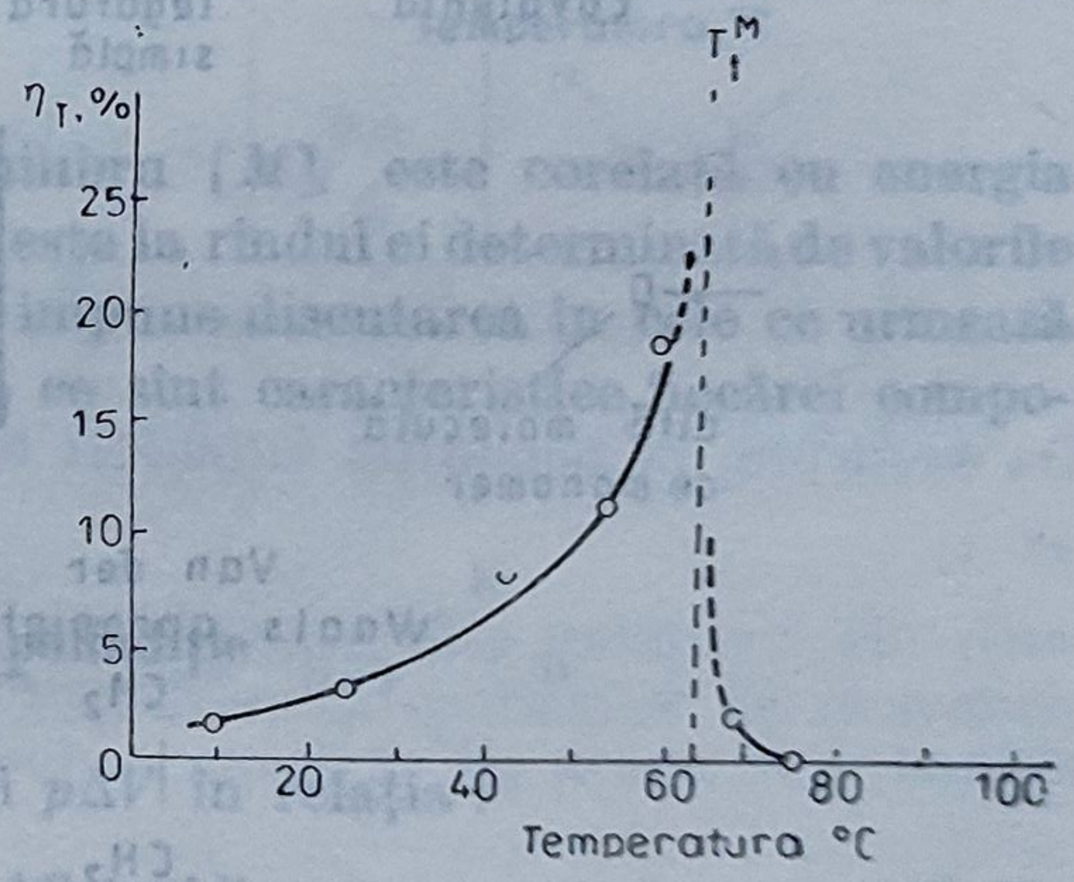


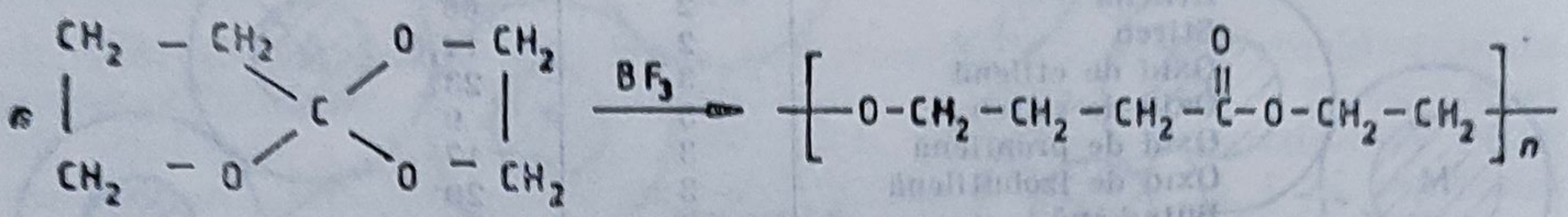
Fig. 4. — Variația conversiei cu temperatura la poliadiția hexametilenciclotrisiloxanului în stare cristalină. T_t^M reprezintă temperatura de topire a monomerului [30].

polimer. Conversiile $\eta_T < 100\%$ reprezintă deci o consecință cinetică. O inhibare cinetică se produce de exemplu atunci cînd blocurile de polimer formate împiedică continuarea propagării deoarece toată cantitatea de monomer din imediata apropiere a fost consumată — speciile active de la capetele lanțurilor crescătoare rămîn intacte, dar poliadiția este stopată

prin blocarea accesului lor către moleculele de monomer (efect de capcană).

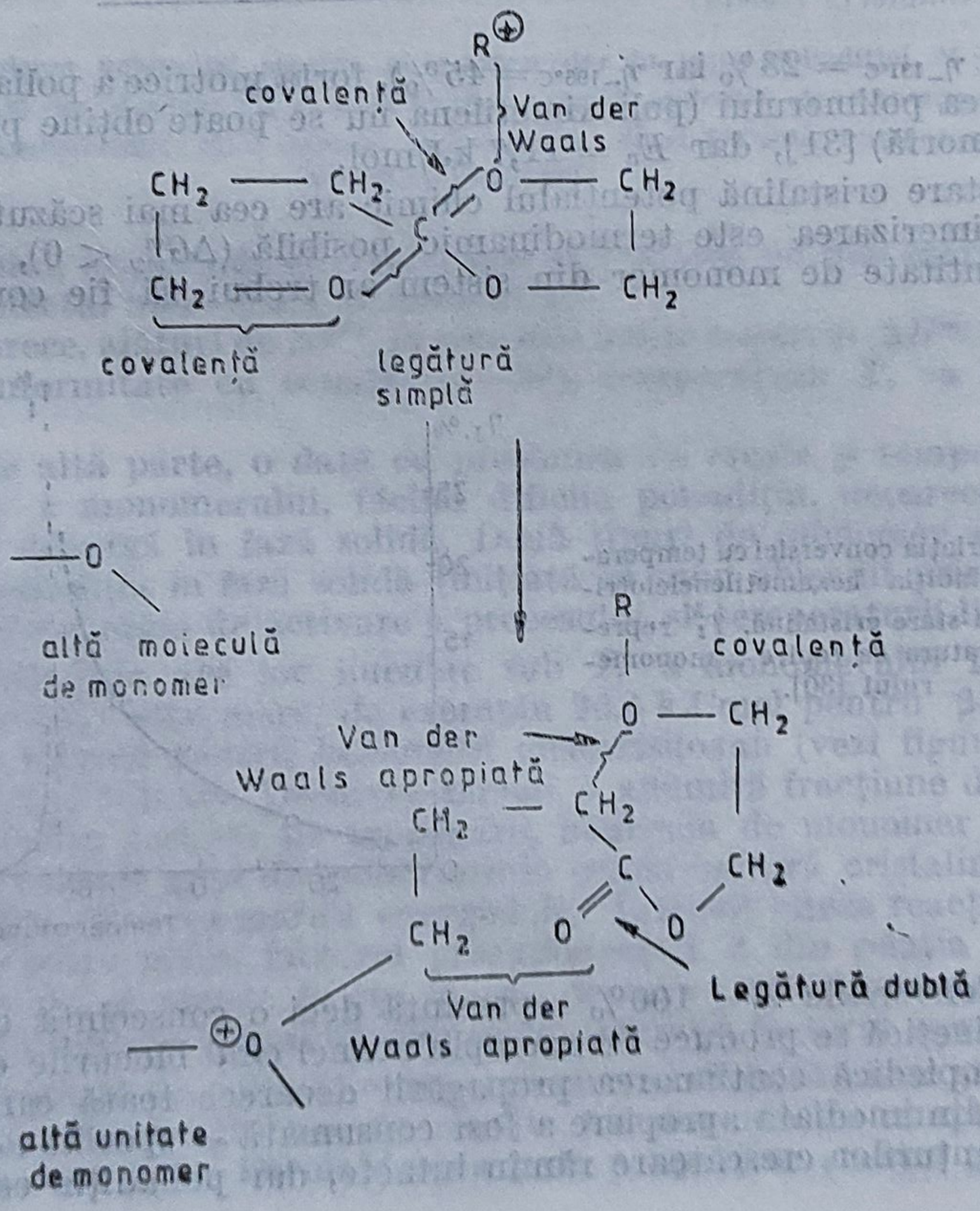
La o anumită presiune de plafon, P_c (similară ca efect temperaturii T), echilibrul monomer-polimer este total deplasat spre stînga. La 25°C această presiune este de 2×10^7 Pa pentru poliadiţia cloralului la piridină, 5×10^8 Pa pentru poliadiţia *n*-butiraldehidei şi peste 3×10^9 Pa pentru poliadiţia CS_2.

Uneori însă $\Delta V^m > 0$, deoarece raportul distanţelor van der Waals/distanţe covalente creşte în urma încatenării monomerilor. Acesta este de exemplu cazul monomerilor spiranici [32]:

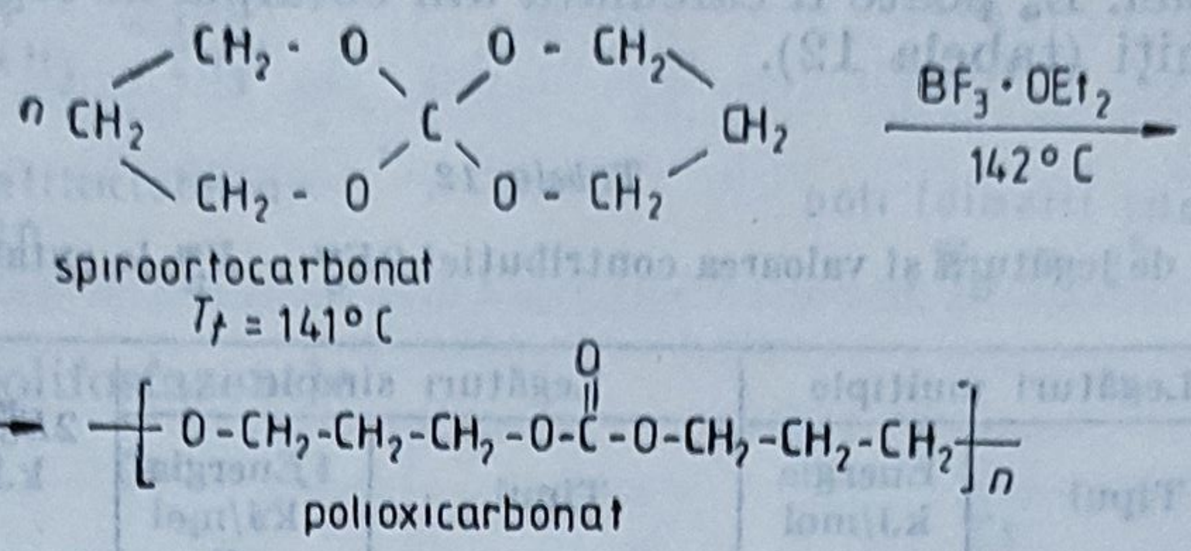


(4—90)

Expansiunea volumetrică datorată poliadiţiei se explică prin apariţia distanţelor van der Waals apropiate în locul unor legături covalente:



Ca regulă generală, poliadiţia monomerilor biciclici în care două cicluri se deschid pentru fiecare nouă legătură formată va decurge fie cu schimbări foarte mici de volum, raportat la cel al monomerului, sau cu o expansiune importantă a acestuia. Figura 5 prezintă spre exemplificare variaţia densităţii cu temperatura a spiroortocarbonatului şi polioxicarbonatului derivat din acesta prin poliadiţie :



(4—91)

În consecinţă, sensul echilibrului de poliadiţie în asemenea situaţii este dictat de sensul entalpiei ΔH^m. Pentru $\Delta H^m < 0$, temperatura T_c va scădea o dată cu creşterea presiunii, în concordanţă şi cu principiul lui Le Chatelier, care nu favorizează formarea polimerului.

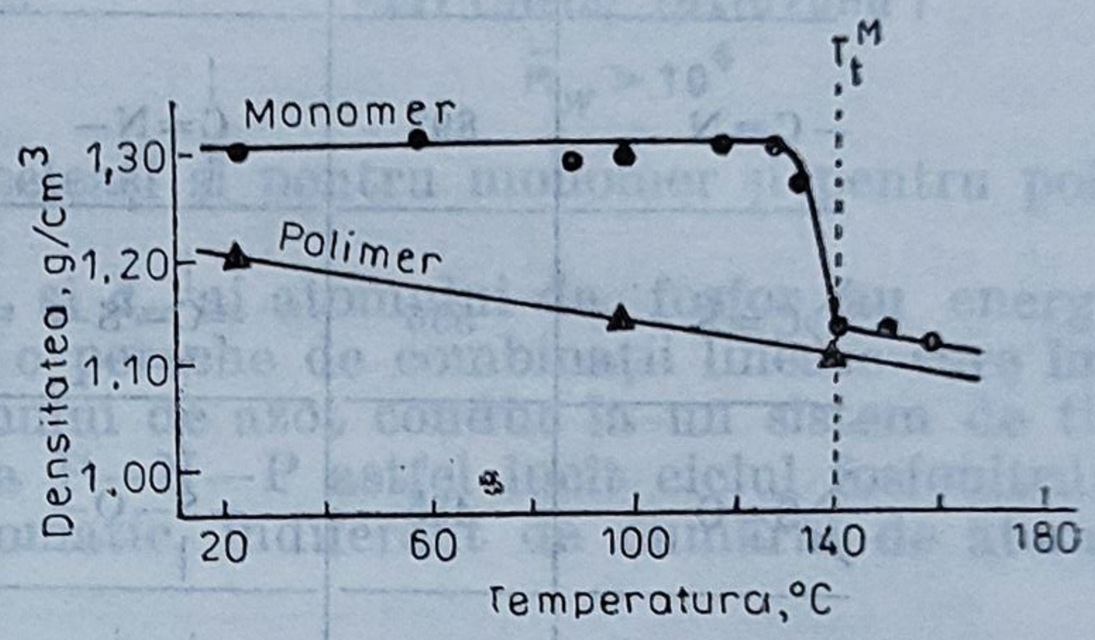


Fig. 5. — Variaţia cu temperatura a densităţii spiroortocarbonatului (monomer) şi polioxicarbonatului (polimer) derivat din acesta prin poliadiţie ionică [32].

Deoarece concentraţia de echilibru $[M]_e$ este corelată cu energia liberă a reacţiei de poaliadiţie, care este la rîndul ei determinată de valorile termenilor entalpiei şi entropiei, se impune discutarea în cele ce urmează a entalpiei ΔH^m_{mp} şi entropiei ΔS^m_{mp}, ce sînt caracteristice fiecărei componente reactante (monomer).

4.1.3.2.1. Entalpia reacţiei de poliadiţie

La presiune normală termenul $p\Delta V$ în relaţia :

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \qquad (4-92)$$

este neglijabil iar schimbarea entalpiei este aproape echivalentă cu modificarea energiei interne a sistemului, ΔE.

În consecinţă, cel puţin teoretic, entalpia reacţiei de poliadiţie ΔH^m_{mp} are drept componente diferenţa energiilor de legătură, $2E^m_\sigma - E^m_\pi$,

energia de delocalizare, E_D^m, şi diferenţa dintre tensiunile existente în monomer şi polimer, E_{tM}^m şi E_{tP}^m :

$$\Delta H_{mp}^m = (2E_\sigma^m - E_\pi^m) - E_D^m - (E_{tM}^m - E_{tP}^m). \qquad (4-93)$$

Diferenţa energiilor de legătură prezintă o valoare importantă de regulă la transformarea dublelor legături din monomer în legături simple în urma poliadiţiei. E_a poate fi calculată din entalpia de legătură a compuşilor nesubstituiţi (tabela 12).

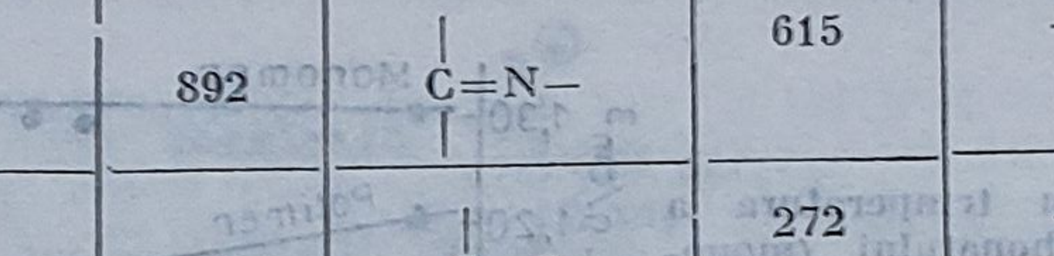
Tabela 12

Energiile de legătură şi valoarea contribuţiei $2E_\sigma^m - E_\pi^m$ la entalpia ΔH_{mp}^m [15]

Legături multiple		Legături simple		$2E_\sigma^m - E_\pi^m$ kJ/mol
Tipul	Energia kJ/mol	Tipul	Energia kJ/mol	
>C=O	737	–C(–)–O–	358	+21
>C=N–	615	–C(–)–N<	305	+5
–C≡N	892	–C(–)=N–	615	–338
>C=S	536	–C(–)–S–	272	–8
>S=O	435	–S(–)–O–	232	–29
>C=C<[a)]	609	–C(–)–C(–)–[a)]	352	–95

a) polimeri olefinici

De exemplu, la poliadiţia aldehidei formice



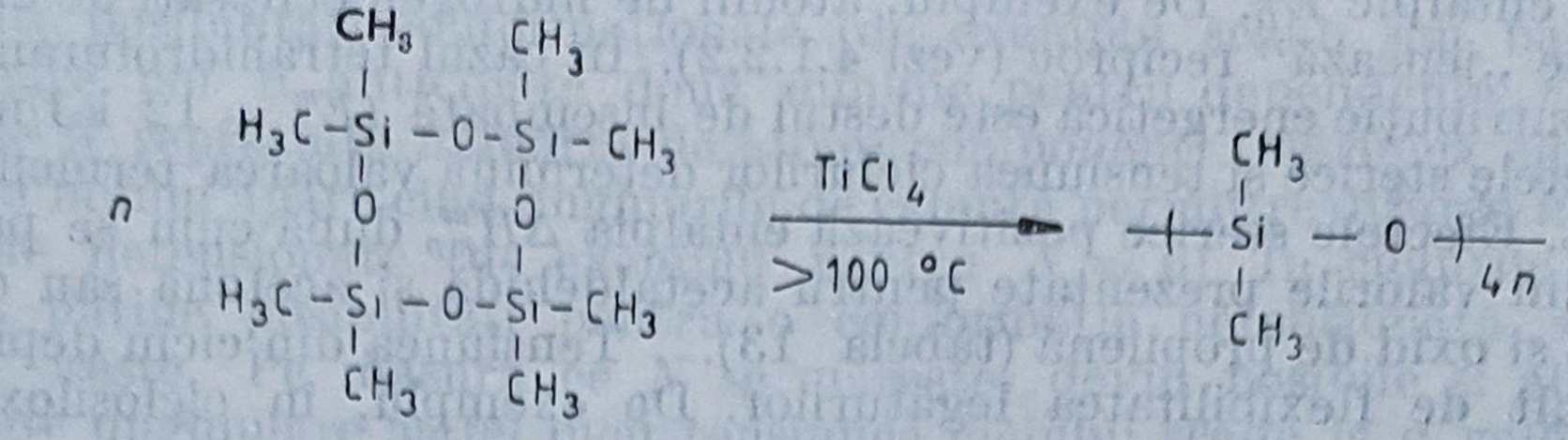
(4–94)

se obţine următoarea valoare pentru această diferenţă :

$$2E_\sigma^m - E_\pi^m = [2(-358) - (-737)] \text{ KJ/mol} = +21 \text{ KJ/mol}. \qquad (4-95)$$

Energia de delocalizare, E_P^m, rezultă din diferenţa dintre căldura de ardere a monomerului şi aceea a unităţii de monomer corespunzătoare din produsul de poliadiţie.

În unele sisteme, cum sînt ciclosiloxanii/polisiloxanii

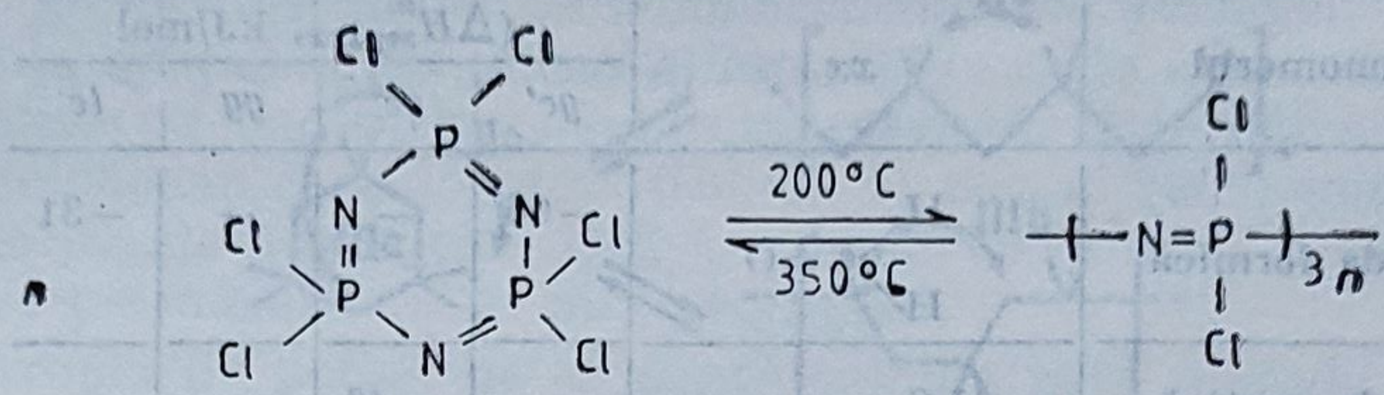


(4—96)

octametilciclotetra-siloxan

poli (dimetil siloxan)
$\bar{M}_n > 10^5$

sau fosfazenele/polifosfazenele



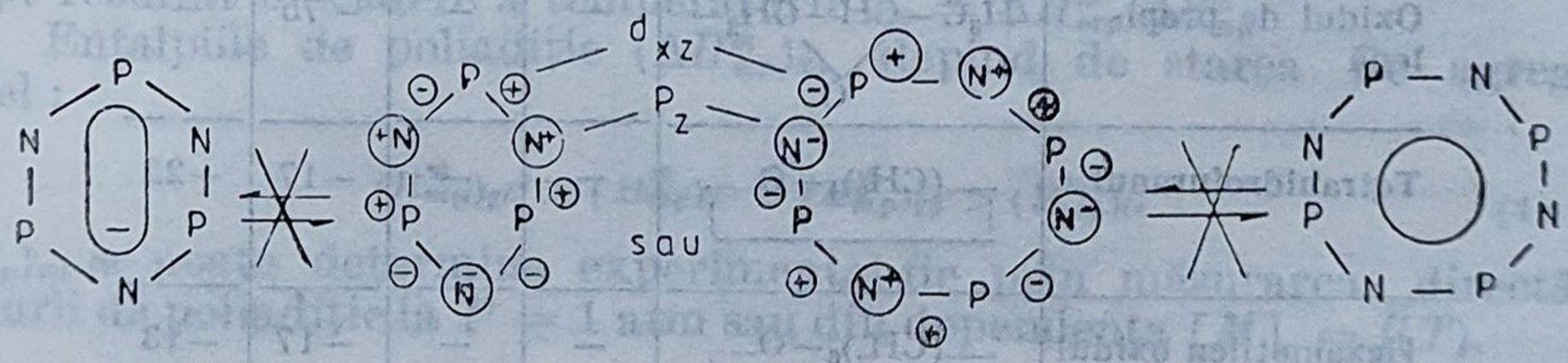
(4—97)

hexaclor ciclotrifosfazena

poli (diclor fosfazena)
$\bar{M}_w > 10^6$

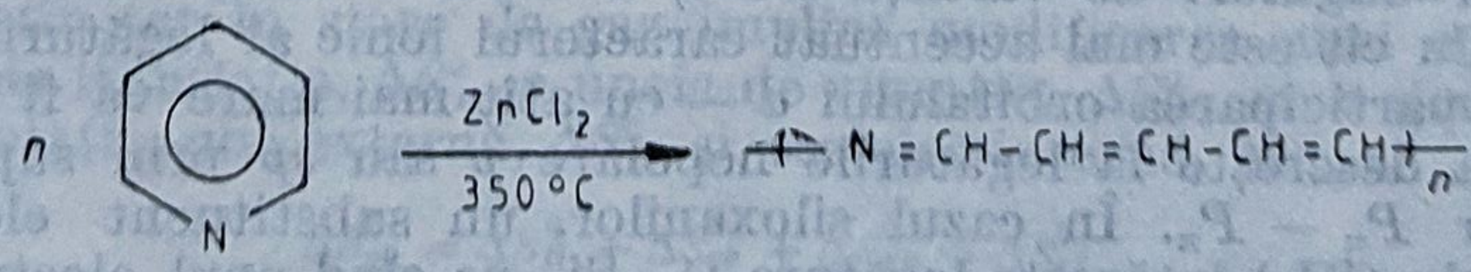
energiile de delocalizare sînt aceleaşi şi pentru monomer şi pentru polimeri.

În ultimul caz orbitalii d_{yz} şi d_{xz} ai atomului de fosfor au energii similare iar hibridizarea lor dă o pereche de combinaţii lineare care împreună cu orbitalul P_z al atomului de azot conduc la un sistem de tip alilic cu conjugarea în gruparea P—N—P astfel încît ciclul fosfonitrilic (fosfazenic) nu are caracter aromatic, indiferent de numărul de atomi, şase sau opt [33]:



(4—98)

Dacă monomerul spre deosebire de polimer este stabilizat prin rezonanţă, de exemplu datorită lipsei coplanarităţii unităţilor de monomer, atunci energia de rezonanţă E_D^m devine negativă. De aceea, la poliadiţia piridinei [34]



(4—99)

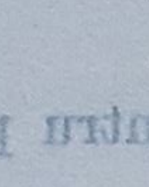
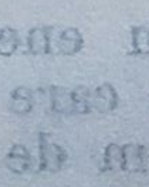
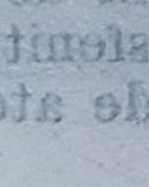
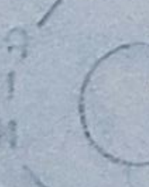
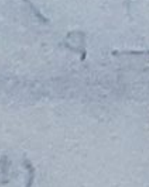
schimbul entalpic ΔH_{mp}^m va fi pozitiv deoarece $2\,E_\sigma^m - E_\pi^m$ este zero.

Energia conformaţională a monomerului contribuie de asemenea la termenul entalpic E_D^m. De exemplu, atomii de hidrogen eclipsaţi de ciclurile mici se „jenează" reciproc (vezi 4.1.2.2). În cazul tetrahidrofuranului această contribuţie energetică este destul de însemnată ($E_D^m = 12$ kJ/mol).

Efectele sterice şi tensiunea ciclurilor determină valoarea termenului $E_{tM}^m - E_{tP}^m$. Efectele sterice pozitivează entalpia ΔH_{mp}^m după cum se poate observa din valorile prezentate pentru acetaldehidă şi acetonă sau oxid de etilenă şi oxid de propilenă (tabela 13). Tensiunea din ciclu depinde foarte mult de flexibilitatea legăturilor. De exemplu, în ciclosiloxani,

Tabela 13

Entalpia de poliadiţie $(\Delta H_{mp}^m)_{xx}$ a unor monomeri pentru diferite stări de agregare [15]

Monomerul	*xx*	$(\Delta H_{mp}^m)_{xx}$, kJ/mol			
		gc'	*gc*	*gg*	*lc*
Aldehida formică		−66	—	—	−31
Aldehida acetică		—	−46	—	
Acetona		—	−30	—	
Aldehida propionică		—	−50	—	
Oxidul de etilenă		—	—	−104	−95[a)]
Oxidul de propilenă		—	—	−75	—
Tetrahidrofuranul		—	—	−17	−22
Hexametilen oxidul		—	—	−17	−13

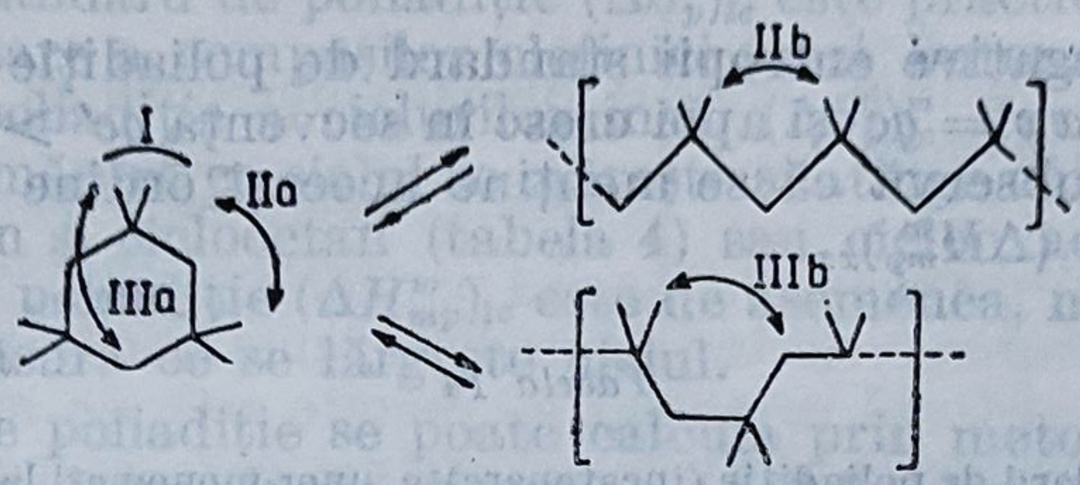
a) valoare calculată

datorită grupelor Si—O—Si cu legături Si—O lungi (1,64 Å) corespunzătoare unor unghiuri de valenţă mari, aceasta variază între 524 şi 595 kJ/mol. Cu cît este mai accentuat caracterul ionic al legăturii — şi mai puternică participarea orbitalului *d* — cu atît mai mare va fi flexibilitatea ei. Ea descreşte la legăturile nepolare *p* sau *sp* prin suprapunerea orbitalelor $P_\pi - P_\pi$. În cazul siloxanilor, un substituent electrodonor (de exemplu CH_3) întăreşte legătura C—Si, pe cînd unul electronoacceptor (de exemplu C_6H_5) o va slăbi. În acelaşi timp, substituţia cu grupa

CH_3 crește polaritatea grupei Si—O—Si, scăzîndu-i rezistența termică și cea la hidroliză.

În mod obișnuit ciclurile nu au o construcție planară, existînd mai multe posibilități conformaționale (de exemplu scaun sau baie). Drept urmare pot fi anticipate două minime pentru dependența $E^m_{tM} = f(N)$, unde N reprezintă numărul de atomi componenți (mărimea ciclului). Un prim minim apare cînd unghiurile de valență permit realizarea unor cicluri plane netensionate (de exemplu pentru $N = 6$). În ciclurile mai mari sînt puține posibilități pentru o conformație netensionată, astfel încît E^m_{tM} crește. Pe măsură ce N se mărește, devin posibile și alte aranjamente unghiulare astfel încît tensiunea ciclului scade la o valoarea aproximativ constantă (de exemplu — 8,4 kJ/mol în cicloalcani, vezi și 4.1.2.2, tabelele 3 și 4).

În ciclurile substituite se pot distinge trei efecte sterice diferite :



(4—100)

Repulsia dintre substituenții I lărgește unghiul dintre grupele substituente. Deoarece această mărire unghiulară afectează hibridizarea, unghiul de valență din ciclu sau lanț crește iar ΔH^m_{mp} se pozitivează. Efectul este însă relativ mic în comparație cu celelalte două, în particular cu II. Acesta este mai puternic, fiind mai intens în polimeri (IIb) decît în monomeri (IIa). Efectul III este de asemenea mai puternic în polimeri datorită separării grupelor. Din nou energia internă a polimerului se mărește iar ΔH^m_{mp} devine mai pozitivă.

Împiedicarea sterică cauzată de grupele laterale determină o micșorare a entropiei de rotație a polimerului. În consecință ΔS^m_{mp} devine mai negativă. Această negativare, corelată cu pozitivarea entalpiei H^m_{mp}, are drept rezultat o scădere a temperaturii $T_c = \Delta H^m_{mp}/\Delta S^m_{mp}$.

Entalpiile de poliadiție $(\Delta H^m_{mp})_{xx}$ depind de starea de agregare astfel :

$$(H^m_{mp})_{gc'} > (H^m_{mp})_{gc} > (H^m_{mp})_{gg} > (H^m_{mp})_{lc} \qquad (4-101)$$

$(H^m_{mp})_{xx}$ se poate determina experimental fie prin măsurarea directă a căldurii de poliadiție la $P = 1$ atm sau din dependența $[M]_e = f(T)$.

4.1.3.2.2. Entropia reacției de poliadiție

Schimbarea entropiei ΔS^0_{gg} a unui sistem format din monomer în stare de gaz în urma unei reacții de poliadiție din care rezultă un polimer aflat ipotetic tot în stare de gaz implică modificarea unei componente entropice de translație, ΔS^0_{tr}, a uneia de vibrație, ΔS^0_{vb}, și a două componente de rotație, una externă, ΔS^0_{re} și cealaltă internă, ΔS^0_{ri} :

$$\Delta S^0_{gg} = \Delta S^0_{tr} + \Delta S^0_{vb} + \Delta S^0_{re} + \Delta S^0_{ri} \qquad (4-102)$$

Calculele au arătat că scăderea entropiei ΔS^0_{re} ca urmare a încatenării este echilibrată de creşterea componentelor ΔS^0_{rt} şi ΔS^0_{vb} :

$$\Delta S^0_{re} \simeq \Delta S^0_{rt} + \Delta S^0_{vb} \qquad (4-103)$$

În consecinţă, variaţia entropiei sistemului va corespunde ca mărime componentei entropice de translaţie a monomerului :

$$\Delta S^0_{gg} \simeq -\Delta S^0_{tr} \qquad (4-104)$$

Deoarece, în realitate, polimerii se obţin în stare condensată cristalină, trebuie să se ia în considerare entropia molară de vaporizare ΔS^m_v şi entropia volară de fuziune ΔS^m_f :

$$(\Delta S^0_{gc'})^m = (\Delta S^0_{gg})^m - (\Delta S_v)^m - (\Delta S_f)^m \qquad (4-105)$$

Cele mai negative entropii standard de poliadiţie $(\Delta S^0_p)^m_{xx}$ se obţin pentru tranziţia $xx = gc'$ şi apoi cresc în secvenţa $gc' > gc > gg > lc' > lc$ (tabela 14). Se observă că se menţine aceeaşi ordine de creştere ca la variaţia entalpiei $(\Delta H^m_{mp})_{xx}$.

Tabela 14

Entropia standard de poliadiţie (încatenare) a unor monomeri la 25°C şi 10^5 Pa pentru diferite stări de agregare [15]

Monomerul xx	$(\Delta S^0_p)^m_{xx}$ J/mol K				
	gc'	gc	gg	lc'	$lc^{b)}$
Butenă — 1[a)]	—219	—190	—167	—141	—113
Aldehida formică	—170	—175	—	—	—
Aldehida acetică	—	—176	—	—	—
Aldehida propionică	—	—184	—	—	—
Tricloracetaldehida	—	—185	—	—	—
Acetona	—	—230	—	—	—
Oxidul de etilenă	—	—	—	—	—78
Ciclooxabutan	—	—	—	—	—67
Tetrahidrofuran	—	—75	—	—	—62
Ciclooxaheptan	—	—	—	—	—3
Cicloooxaoctan	—	—	—	—	+23

a) reacţie de polimerizare

b) valori calculate, cu excepţia butenei—1.

Considerînd aportul fiecărei componente entropice, această ordine devine foarte logică. La formarea unui polimer cristalin (c'), entropia de poliadiţie trebuie să fie întotdeauna mai negativă decît la formarea unui polimer amorf (c), deoarece entropia de fuziune ΔS^m_f, care este pozitivă, va negativa — conform ecuaţiei (4—105) — entropia $(\Delta S^0_{gc'})^m$. Entropia de poliadiţie a unui monomer în stare gazoasă (g) va fi de asemenea mai negativă decît cea corespunzătoare stării lichide (1), deoarece numai componentele ΔS^0_{tr} şi ΔS^0_{re} se pierd la poliadiţia monomerilor lichizi. Pe de altă parte, componentele de rotaţie internă şi de vibraţie sînt mai mult sau mai puţin neschimbate.

Considerînd ecuaţiile (4—104) şi (4—105) şi faptul că $\Delta S_f^m = 0$ pentru starea condensată amorfă, se obţine :

$$(\Delta S_p^0)_{gc}^m = -(\Delta S_{tr}^0)^m - (\Delta S_v)^m \qquad (4-106)$$

iar corespunzător pentru $(\Delta S_p^0)_{lc}^m$ din ecuaţia (4 — 102), luînd $(S_{vb}^0)^m + (S_{ri}^0)^m \simeq 0$, rezultă :

$$(\Delta S_p^0)_{lc}^m = -(\Delta S_{re}^0)^m - (\Delta S_{tr}^0)^m. \qquad (4-107)$$

Diferenţa :

$$(\Delta S_p^0)_{gc}^m - (\Delta S_p^0)_{lc}^m = -(\Delta S_v)^m + (\Delta S_{re}^0)^m \qquad (4-108)$$

este negativă deoarece $(\Delta S_{re}^0)^m < -(\Delta S_v)^m$. Deci $(\Delta S_p^0)_{gc}^m < (\Delta S_p^0)_{lc}^m$, q.e.d. (de exemplu, THF, tabela 14).

Entropia standard de poliadiţie $(\Delta S_p^0)_{lc}^m$ este practic aceeaşi în reacţiile de polimerizare a compuşilor olefinici (vezi butena — 1, tabela 14). În reacţiile de poliadiţie a ciclurilor însă, $(\Delta S_p^0)_{lc}^m$ devine din ce în ce mai pozitivă, pe măsură ce ciclul se măreşte şi atinge chiar valori pozitive pentru ciclohexan şi ciclooctan (tabela 4) sau ciclooxaoctan (tabela 14). Dacă entalpia de poliadiţie $(\Delta H_{mp}^m)_{lc}$ este de asemenea, negativă, atunci T_c va scădea pe măsură ce se lărgeşte ciclul.

Entropia de poliadiţie se poate calcula prin metoda incrementului. Este posibilă şi o determinare directă a $(\Delta S_p^0)_{gc}^m$, din capacităţi calorice dacă monomerul nu este asociat în fază de vapori sau dacă nu apar tranziţii în polimer în domeniul de temperatură considerat. Raportul $S_{298}^0/C_{p,298}^0$ este foarte apropiat pentru o serie largă de monomeri/polimeri (tabela 15).

Tabela 15

Capacităţile calorice şi entropiile unor compuşi macromoleculari [15]

Polimerul	$C_{p,298}^0$ J/K · g	S_{298}^0 J/K · g	$S_{298}^0/C_{p,298}^0$
Poliformaldehidă	1,415	1,478	1,04
Copolimer formaldehidă — trioxan	1,365	1,432	1,05
Polipropilenă	1,846	1,666	0,90
Cauciuc natural	1,884	1,893	1,00

Determinarea entropiei de poliadiţie din variaţia cu temperatura a concentraţiilor de echilibru ale monomerilor este mult mai precisă. Se poate utiliza în acest scop şi ecuaţia (4—87), luînd parametrii Arrhenius pentru reacţia directă (Ap) şi cea de depoliadiţie (Adp).

4.1.3.2.3. Energia Gibbs a reacţiei de poliadiţie

Monomerii se pot încatena numai cînd energia Gibbs a reacţiei de poliadiţie este zero sau negativă. Dacă atît entalpia, cît şi entropia de poliadiţie sînt negative (cel mai frecvent caz), atunci este recomandabilă o temperatură de reacţie cît mai joasă, mai ales cînd se lucrează cu mono-

meri noi. Deoarece T_c scade cu creşterea diluţiei, devine avantajoasă efectuarea poliadiţiei în topitură sau soluţie foarte concentrată. Temperatura T_c poate fi adusă la valori convenabile dacă se lucrează la presiune sau dacă se favorizează formarea unor complecşi ai monomerului (de exemplu chiar cu iniţiatorul reacţiei).

În acest din urmă caz entropia de poliadiţie devine mai pozitivă.

Energia Gibbs ΔG^m_{mp} creşte spre valori pozitive pe măsură ce temperatura creşte. Deoarece ΔG^m_{mp} este corelată cu constanta de echilibru k^a_e a procesului (ec. (4—75)), iar aceasta la rîndul ei depinde de gradul de polimerizare $\overline{Y}_n$ (Tabela 8); $\overline{Y}_n$ trebuie să se micşoreze pe măsură ce temperatura de reacţie creşte.

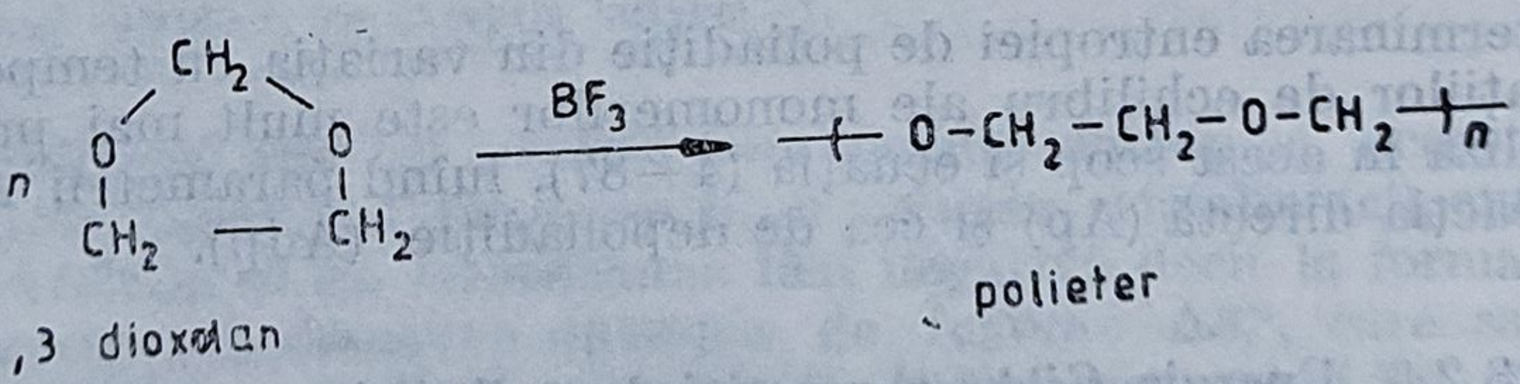
Funcţia exactă $\overline{Y}_n = f(T)$ depinde însă de tipul echilibrului, care de altfel orientează şi rezultatele discuţiilor de mai sus.

4.1.3.2.4. Competiţia lanţuri lineare-macrocicluri în procesul poliadiţiei

Ca şi în cazul polimerizării sau al policondensării, şi în cel al poliadiţiei se pune întrebarea — avînd în vedere funcţionalitatea $f \geqslant 2$ a monomerilor — de ce produsul principal de reacţie este de natură macromoleculară şi nu se formează doar macrocicluri care să conţină cîteva unităţi de monomer.

Sensul acestei competiţii este dictat în practică atît de factori termodinamici cît şi de cei cinetici. La polimerizarea ciclurilor de exemplu, entalpia de legătură este aceeaşi pentru ambele produse de adiţie — linear sau monociclic — astfel încît diferenţele sînt doar de natură entropică: la constituirea lanţurilor, gradul de libertate translaţional scade mult mai repede decît dacă s-ar forma produse macrociclice, dar în acelaşi timp posibilităţile conformaţionale sînt mai mari. Dacă ΔS^0_{tr} este mare, atunci entropia va fi negativă (vezi ec. (4—102)) iar termenul — $T\Delta S$ va fi din ce în ce mai pozitiv pe măsură ce temperatura creşte. Astfel este de aşteptat ca formarea lanţurilor să fie favorizată la temperaturi de reacţie coborîte, iar macrociclurile să devină predominante dacă procesul de poliadiţie este condus la temperaturi înalte.

În realitate polimerii sînt însoţiţi întotdeauna de o serie întreagă de oligomeri ciclici. Astfel la poliadiţia ε-caprolactamei (monomer cu 7 atomi în ciclu, (ec. (4—20)), apar macrocicluri cu 14 termeni (dimeri), 21 termeni (trimeri) etc. iar formarea poli (1,3 dioxolanului):



(4—109)

este însoţită de apariţia oligomerilor ciclici cu 10, 15 etc. termeni. Octametilciclotetrasiloxanul (ex. (4—96)) conduce nu numai la macrocicluri ce reprezintă multiplii simpli ai lui 8 (dimeri cu 16 termeni, trimeri cu 24 etc.) ci şi la produse ciclice (în care numărul de termeni $N = 6$, 10, 12 sau 14), (ce se formează prin reacţii de schimb la echilibru deoarece cel mai mic element de bază, gruparea siloxanică —O—Si$(CH_3)_2$—, are

două unităţi încatenabile. Constanta de echilibru pentru formarea macrociclurilor scade însă repede cu valoarea lui N din monomer, trecînd printr-un minim care se datorează probabil efectelor conformaţionale (figura 6).

Factorul entropic este mult afectat şi de rigiditatea moleculei. Cele foarte rigide, cum sînt diizocinaţii aromatici, vor forma mai puţine macrocicluri cu poliolii decît, de exemplu, 1,6 hexametilendiizocianatul. De

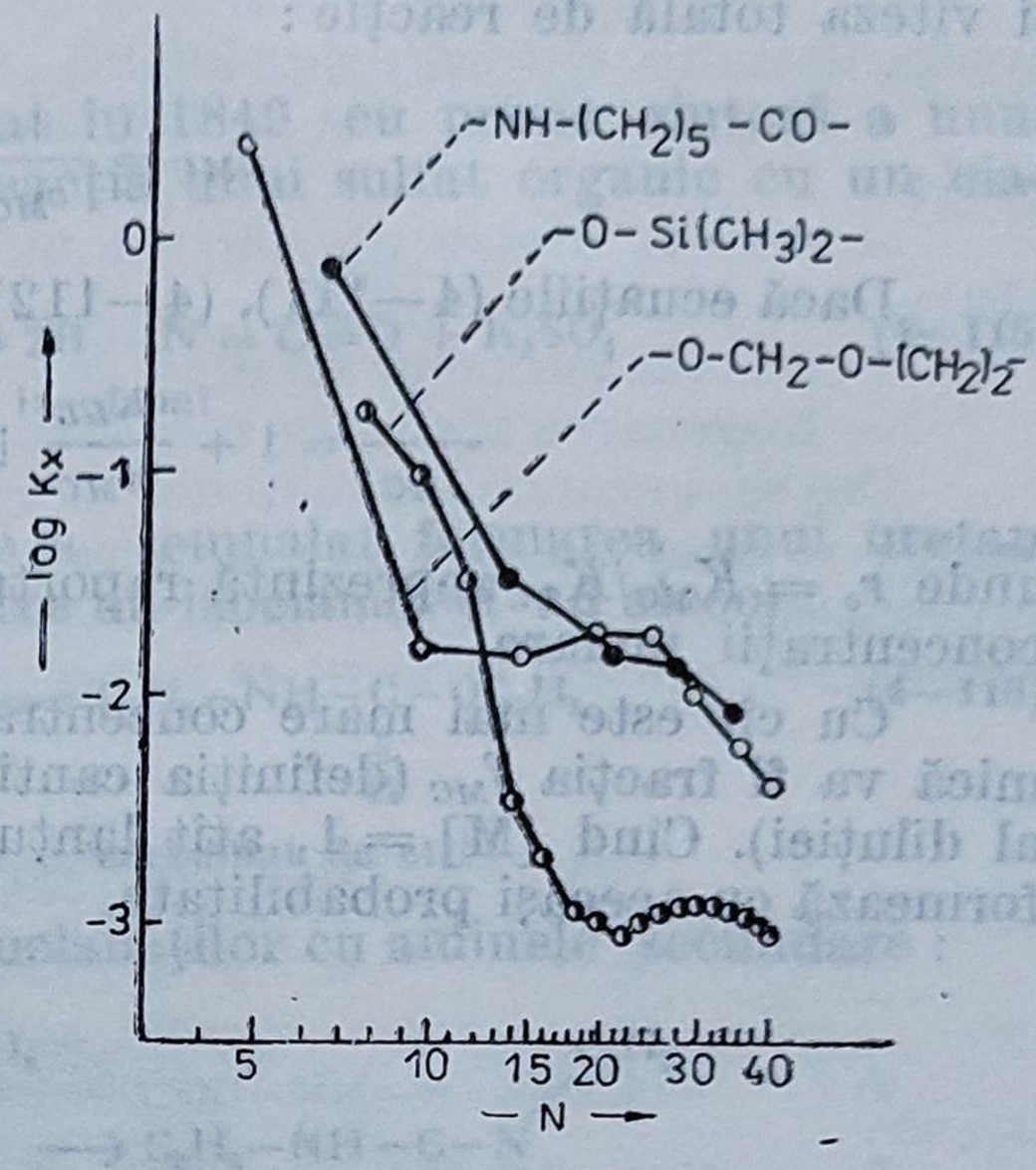


Fig. 6. — Variaţia constantei de echilibru K_x la formarea macrociclurilor prin poliadiţia în masă la 110°C a ε-caprolactamei (●), octametilciclotetrasiloxanului (◑) şi la 50°C, a 1,3 dioxolanului (○) [15]

asemenea, în solvenţii cu capacitate termodinamică mică de solvire, moleculele sînt dispuse în mod aglomerat şi în consecinţă formarea oligomerilor ciclici este mai probabilă.

În mod similar, formarea lanţurilor lineare este favorizată în reacţiile controlate cinetic. De exemplu, în fază topită, la începutul procesului de poliadiţie (conversie mică), probabilitatea întîlnirii unui capăt activ de lanţ cu altă moleculă este mai mare decît probabilitatea de a-şi întîlni celălalt capăt.

Raportul probabilităţilor de formare a lanţurilor lineare sau a macrociclurilor este acelaşi cu raportul vitezelor de reacţie corespunzătoare v_{LL} şi v_{MC}. Formarea lanţurilor este bimoleculară, deoarece, de exemplu, pentru o reacţie radicalică ireversibilă a unei diene 1,6 cu radicalul de polimer P· (vezi ecuaţia (4—6)) şi monomerul M,

$$v_{LL} = 2K_{LL}[\mathrm{P}\cdot][\mathrm{M}]. \qquad (4-110)$$

Factorul 2 apare în această ecuaţie deoarece reacţia vizează două legături duble.

Ecuaţia (4—110) nu se referă doar la procese radicalice. Dacă se consideră poliadiţia ε-caprolactamei, ecuaţia (4—110) se aplică în acelaşi mod, cu deosebirea că factorul constant de proporţionalitate este K_{LL} şi nu $2K_{LL}$, deoarece grupele apărute prin deschiderea ciclului (de ex., ec. (4—17)) sînt monofuncţionale :

$$v_{LL} = K_{LL}[P^*][\mathrm{M}], \qquad (4-111)$$

unde P^* reprezintă concentraţia speciei active macromoleculare.

Pe de altă parte, reacţia de formare a macrociclurilor este monomoleculară, fiind intramoleculară şi în consecinţă doar concentraţia speciei active este importantă :

$$v_{MC} = K_{MC}[P^*]. \qquad (4-112)$$

Fracţia numerică pentru macrocicluri $f_{MC} = 1 - f_{LL}$ în produsul de poliadiţie este dată de raportul dintre viteza de formare a macrociclului şi viteza totală de reacţie :

$$f_{MC} = \frac{v_{MC}}{v_{MC} + v_{LL}}. \qquad (4-113)$$

Dacă ecuaţiile (4—111), (4—112) şi (4—113) se combină rezultă :

$$\frac{1}{f_{MC}} = 1 + \frac{K_{LL}}{K_{MC}}[M] = 1 + \frac{1}{r_c}[\mathrm{M}], \qquad (4-114)$$

unde $r_c = K_{MC}/K_{LL}$ reprezintă raportul de ciclizare şi are unităţile unei concentraţii molare.

Cu cît este mai mare concentraţia monomerului [M], cu atît mai mică va fi fracţia f_{MC} (definiţia cantitativă a principiului Ruggli-Ziegler al diluţiei). Cînd [M] = 1, atît lanţurile lineare, cît şi macrociclurile se formează cu aceeaşi probabilitate.

4.2. REACȚIILE DE POLIADIȚIE ALE IZOCIANAȚILOR. FORMAREA POLIURETANILOR, POLIUREEI ȘI POLI(URETAN-UREE)LOR

Chimia poliuretanilor a debutat în 1849 cu prima sinteză a unui izocianat realizată de Würtz prin reacţia unui sulfat organic cu un cianat alcalin [35] :

$$R_2SO_4 + 2\,KO-C\equiv N \longrightarrow 2R-N=C=O + K_2SO_4 \qquad (4-115)$$

cianat de potasiu — izocianat

Tot Würtz a fost primul care a semnalat formarea unui uretan (carbamatul de etil) prin reacţia dintre un izocianat şi un alcool :

$$C_2H_5-N=C=O + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \qquad (4-116)$$

izocianat de etil — carbamat de etil

sau a ureei substituite prin reacţia izocianaţilor cu aminele secundare :

$$C_2H_5-N=C=O + HN(C_2H_5)_2 \longrightarrow C_2H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2 \qquad (4-117)$$

trietil ureea

Ulterior au fost găsite metode mai convenabile de sinteză a izocianaţilor (vezi 4.2.1), dar numai metoda lui Hentschel din 1884, bazată pe fosgenarea aminelor primare [36], a căpătat pînă în prezent o aplicare practică :

$$R-NH_2 + COCl_2 \longrightarrow R-N=C=O + 2\,HCl \qquad (4-118)$$

amină — fosgen — izocianat

Totuşi pînă în 1937 nu a fost explorată utilizarea izocianaţilor pentru obţinerea polimerilor. Este meritul lui Otto Bayer şi col. (Farben Fabriken Bayer — Germania) de a fi intuit la acea dată sinteza poliuretanilor şi poliureelor prin reacţiile de poliadiţie ale diizocianaţilor [4, 37—39].

Aproape în acelaşi timp în S.U.A. (DuPont) au început cercetările pentru obţinerea adezivilor, fibrelor şi lacurilor protectoare prin reacţiile de poliadiţie ale izocianaţilor [40—42].

Uretanii au caracteristică gruparea $>N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$ şi pot fi consideraţi ca esteri ai acidului carbamic (nestabil), $H_2N-COOH$, sau ca esteri-amide ale acidului carbonic. Denumirea de poliuretan nu impune repetarea pe catenă cu o anumită frecvenţă sau într-o anumită ordine a grupării uretanice.

4.2.1. Sinteza monomerilor

Izocianaţii, R—N=C=O, se pot prepara prin următoarele metode:

— reacţia dintre sărurile acidului cianic, HO—C≡N, cu esterii acizilor anorganici [43];

— adiţia acidului izocianic, O=C=NH, la olefine, compuşi carbonilici sau eteri nesaturaţi [44];

— descompunerea termică a unor derivaţi de izocianaţi, cum ar fi ureele, uretanii, clorurile de alofanil [45—47];

— degradările Curtis şi Hofmann ale azidelor şi respectiv amidelor [48];

— reacţia dintre un derivat nitric şi oxid de carbon sub presiune [49];

— reacţia aminelor cu oxid de carbon [50];

— fosgenarea aminelor sau sărurilor acestora [51, 52].

Cea mai economică metodă, şi aproape singura utilizată în industrie pentru sinteza diizocianaţilor, o constituie fosgenarea aminelor. Reacţia se desfăşoară în două etape pentru apariţia poliureei [53]. În primul stadiu (fosgenarea are loc la rece) se formează clorura de carbamil:

$$H_2N-R-NH_2 + COCl_2 \xrightarrow{0°C} H_2N-R-\underset{H}{\overset{|}{N}}:\rightarrow \underset{Cl}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{-HCl} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2N-R-NH-COCl \xrightarrow{+HCl} [H_3\overset{\oplus}{N}-R-NH-CO-Cl]\overset{\ominus}{Cl} \qquad (4-119)$$

În stadiul al doilea se continuă adăugarea de fosgen la suspensia de clorură de carbamil şi clorhidratul aminei, ridicîndu-se temperatura peste 50°C (fosgenarea fierbinte) pentru descompunerea clorurii de carbamil:

$$ClOC-NH-R-NH-COCl \xrightarrow{60-70°C} \underset{\text{diizocianat}}{O=C=N-R-N=C=O} + 2\,HCl \qquad (4-120)$$

Monomerul se purifică prin distilare.

4.2.2. Reacţiile de adiţie ale izocianaţilor

La baza obţinerii poliuretanilor stau procesele de poliadiţie dintre un diizocianat şi compuşi ce au în moleculă atomi de hidrogen labili. Poliadiţia este condusă de regulă în solvenţi aprotici polari (DMF, DMSO).

Un izocianat poate participa la o varietate de reacţii de adiţie (vide infra), multe dintre ele întîlnindu-se — voit sau nu — în sinteza poliuretanilor din diizocianaţi şi dioli (ec. (4—10)).

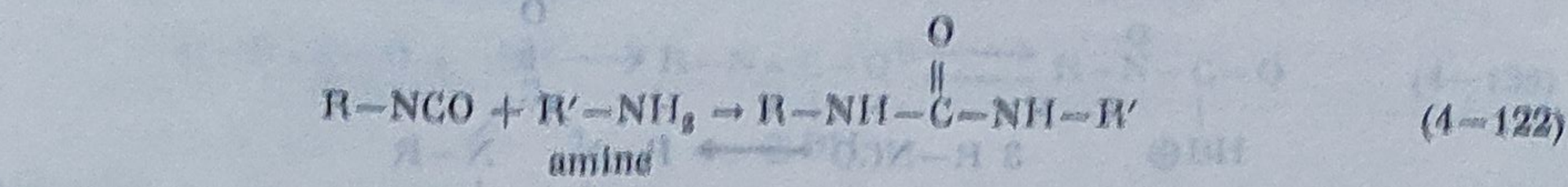
Aceste reacţii, potenţial secundare formării grupării uretanice (ec. (4—116)), pot fi clasificate astfel [54]:

A. *Reacţii ale izocianaţitor cu compuşi cu hidrogen activ* ce conduc la formarea derivaţilor de:

1. acid carbamic [53, 55—57]

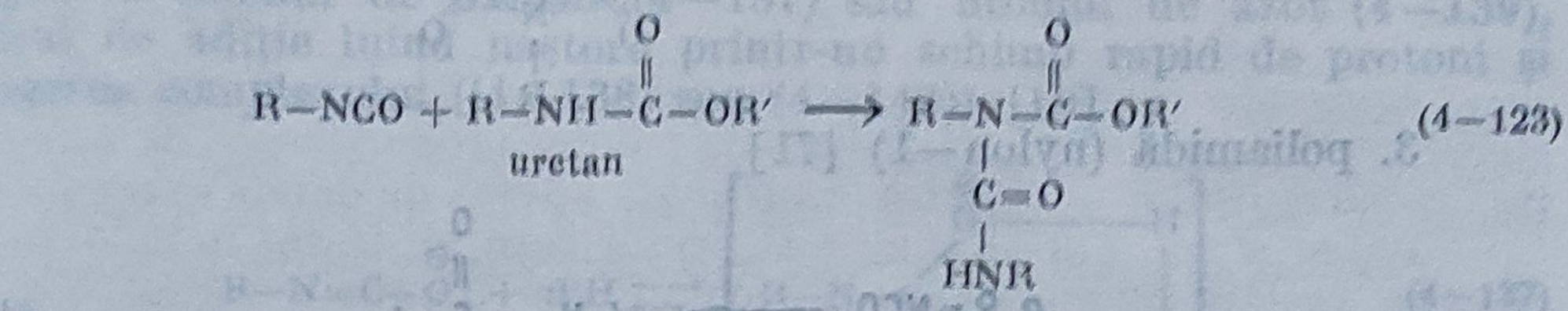
$$R-NCO + H_2O \rightarrow R-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \rightarrow R-NH_2 + CO_2 \qquad (4-121)$$

2. uree [56]



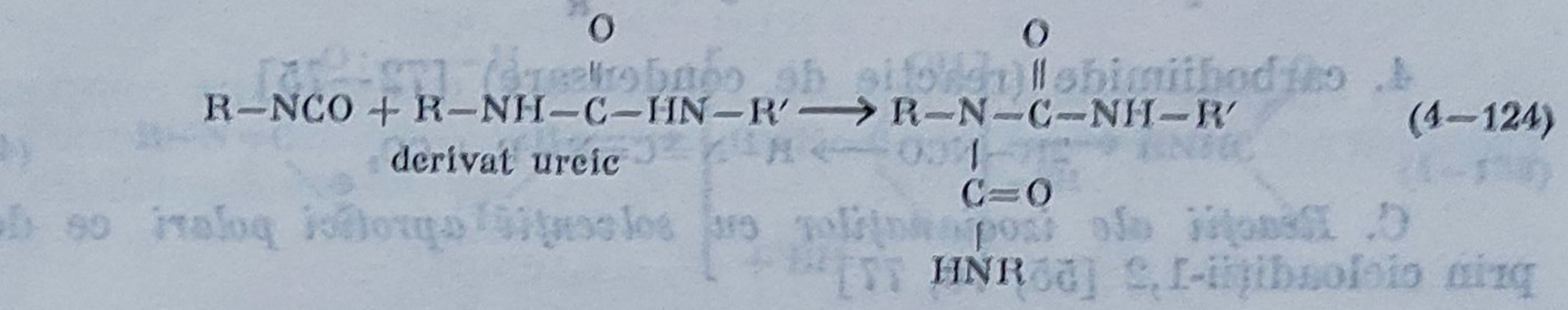
(4–122)

3. alofanat [58–60]



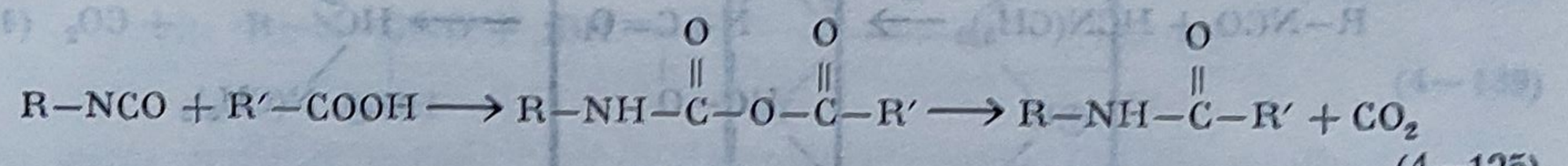
(4–123)

4. biuret [58–62]

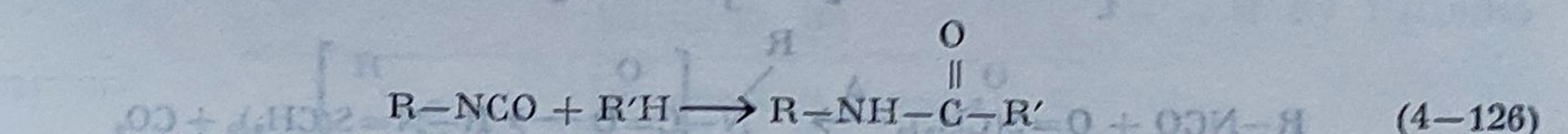


(4–124)

5. amide (reacție de condensare) [63–67]

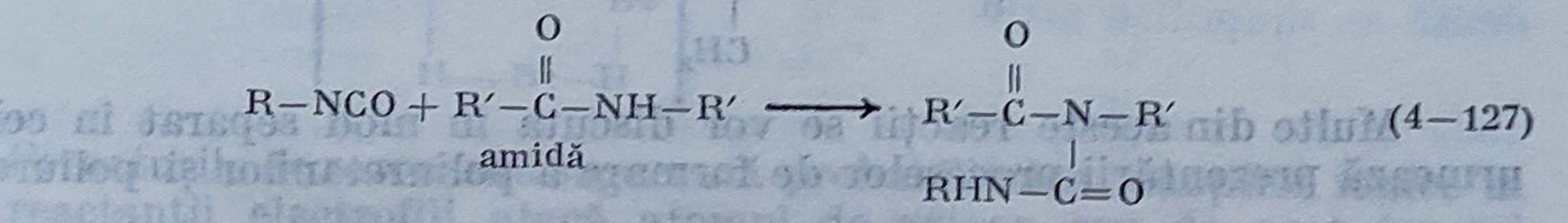


(4–125)



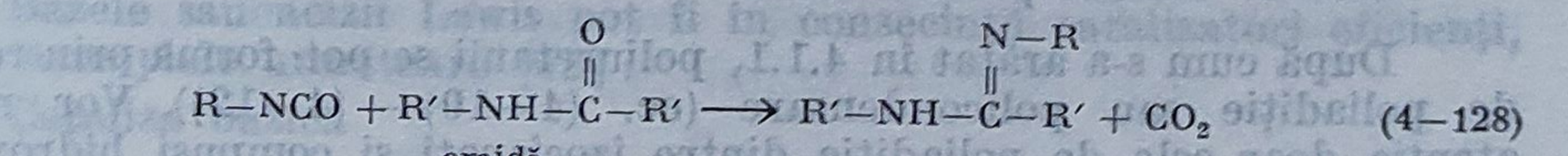
(4–126)

6. acil uree [68]



(4–127)

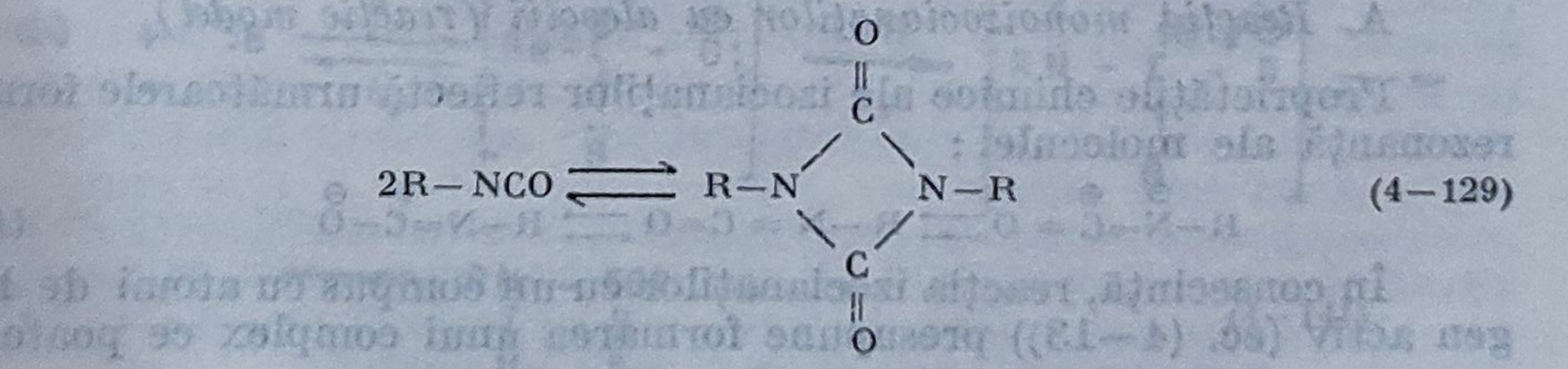
7. amidină (reacție de condensare) [69]



(4–128)

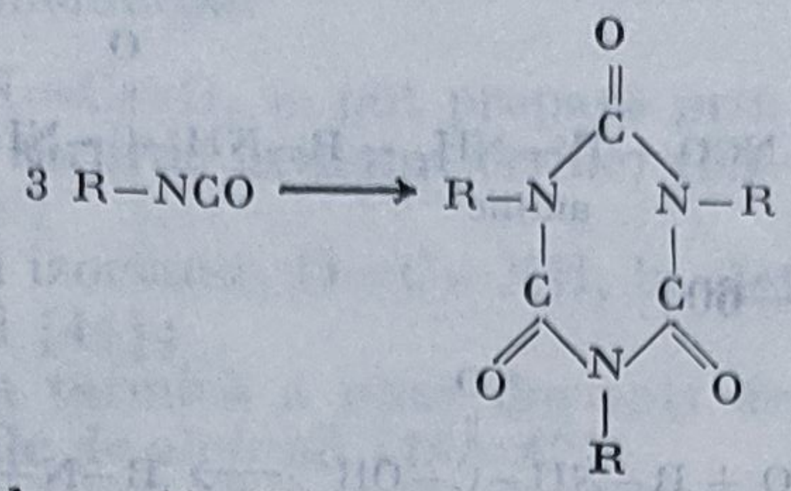
B. *Reacții de homo-adiție ale izocianaților* cu formare de :

1. uretdione [55, 56, 60, 70]



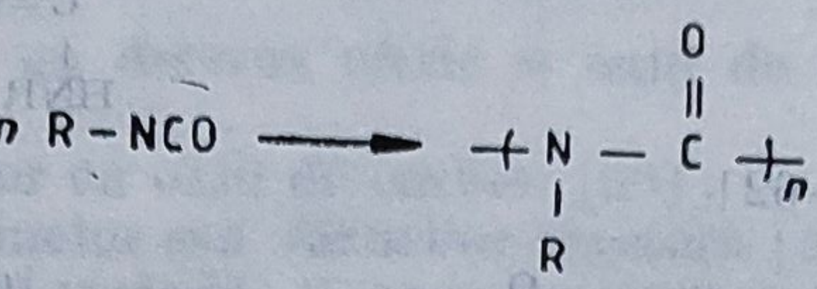
(4–129)

2. izocianurat [48, 55, 56, 59]



(4—130)

3. poliamidă (nylon—1) [71]

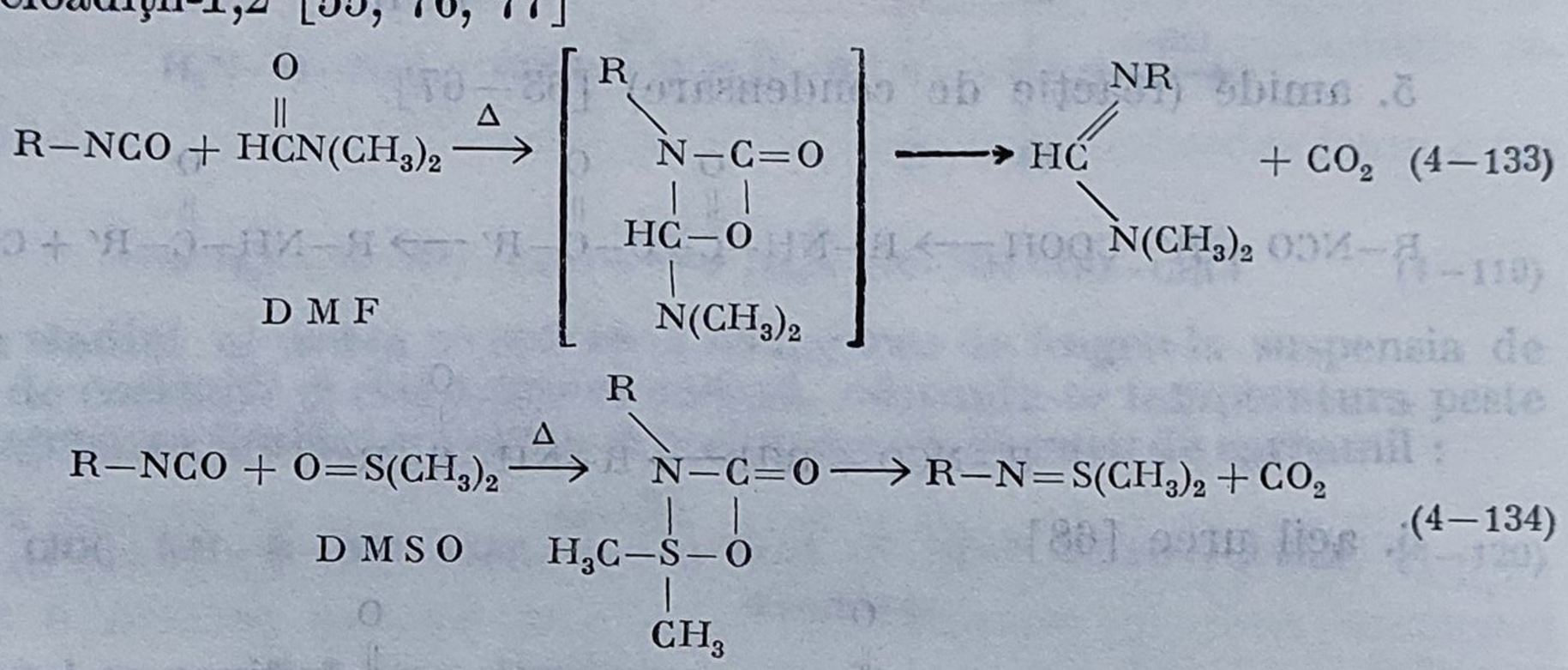


(4—131)

4. carbodiimide (reacţie de condensare) [72—75]

(4—132)

C. *Reacţii ale izocianaţilor cu solvenţii aprotici polari* ce decurg prin cicloadiţii-1,2 [55, 76, 77]



(4—133)

(4—134)

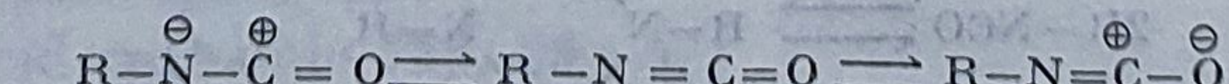
Multe din aceste reacţii se vor discuta în mod separat în cele ce urmează prezentării proceselor de formare a poliuretanilor şi poliureelor.

4.2.2.1. Sinteza poliuretanilor

După cum s-a arătat în 4.1.1, poliuretanii se pot forma prin reacţii de poliadiţie sau policondensare (ec. (4—10) — (4—12)). Vor reţine atenţia doar cele de poliadiţie dintre izocianaţi şi compuşi hidroxilici, pe care se bazează toate procesele industriale de sinteză a compuşilor macromoleculari ce conţin gruparea uretanică.

A. *Reacţia monoizocianaţilor cu alcoolii (reacţie model)*

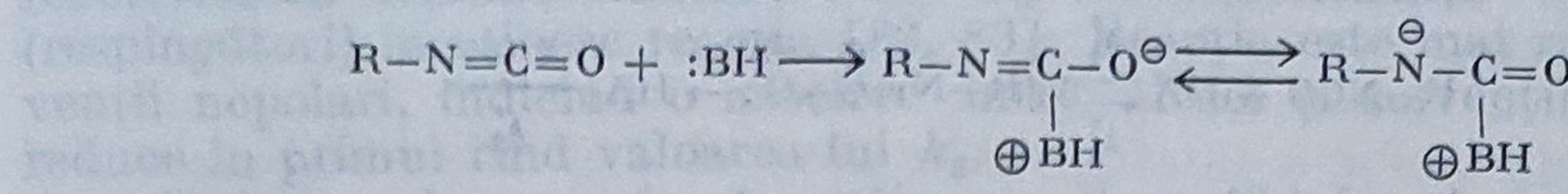
Proprietăţile chimice ale izocianaţilor reflectă următoarele forme de rezonanţă ale moleculei :



(4—135)

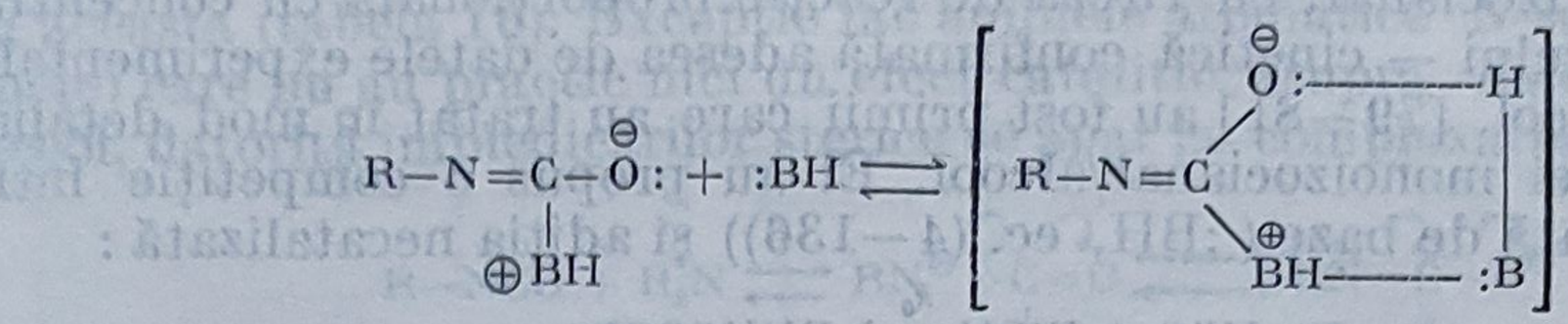
În consecinţă, reacţia izocianaţilor cu un compus cu atomi de hidrogen activ (ec. (4—13)) presupune formarea unui complex ce poate avea

două structuri de rezonanţă [5]:

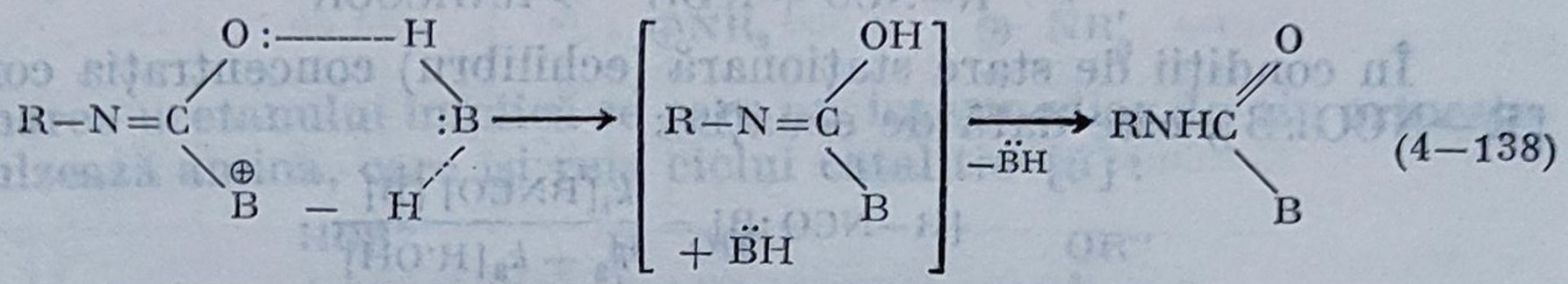


(4—136)

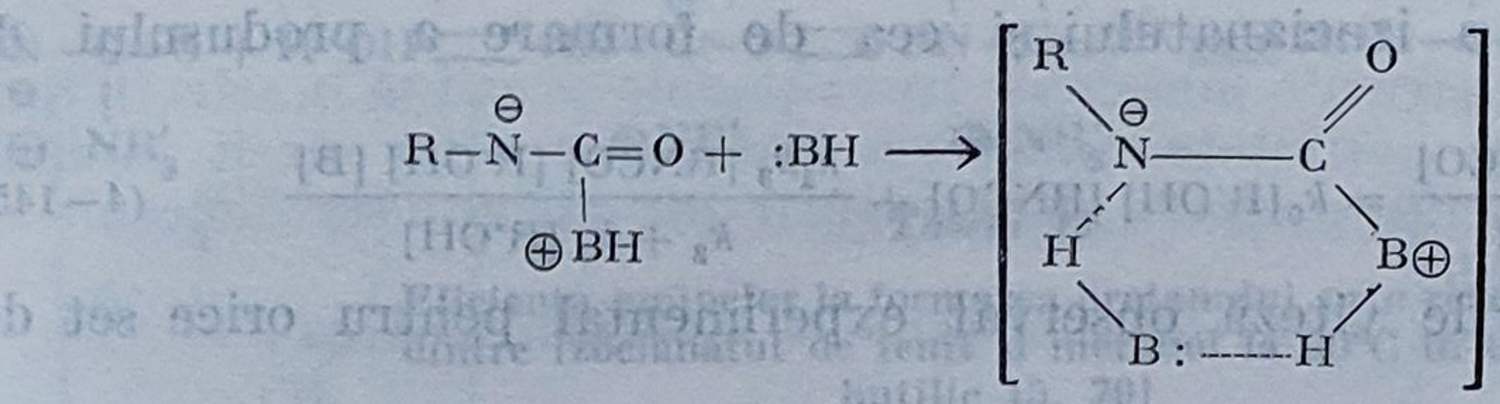
Două căi de reacţie sînt posibile, dictate de formarea legăturilor de hidrogen la atomul de oxigen (4—137) sau atomul de azot (4—139), produsul de adiţie luînd naştere printr-un schimb rapid de protoni şi distrugerea complexului ((4—138) sau (4—140)) [10]:



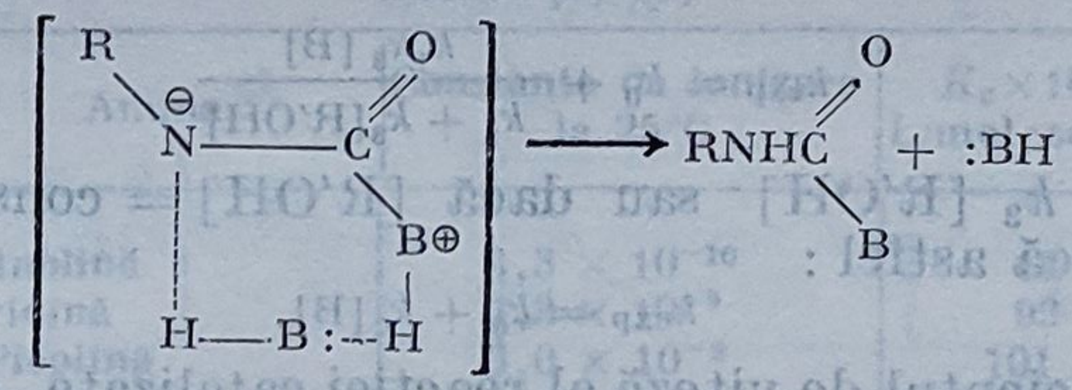
(4—137)



(4—138)



(4—139)

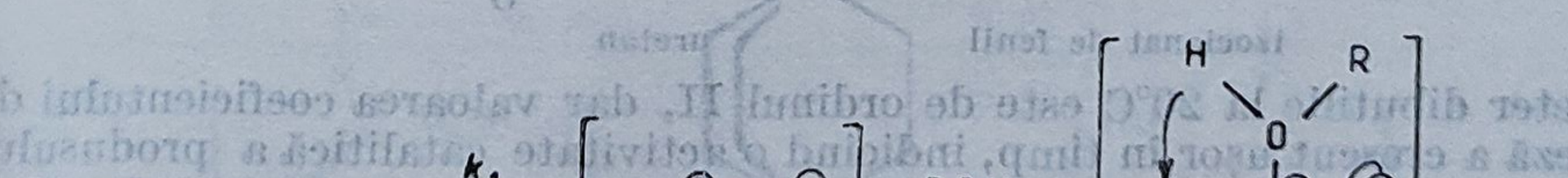


(4—140)

Structurile de rezonanţă sugerează probabilitatea reacţiilor ionice în care reactanţii electrofili atacă atomul de oxigen sau de azot iar cei nucleofili atomul de carbon.

Bazele sau acizii Lewis pot fi în consecinţă catalizatori eficienţi, ca în exemplele următoare [78]:

Cataliza bazică



(4—141)

Cataliză acidă

$$R-NCO + HA \underset{k'_2}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} [R-N=\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{O}: \rightarrow HA] \xrightarrow[k'_3]{R'OH}$$

$$\rightarrow R-N=\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{O}: \rightarrow HA \rightarrow RNHCOOR' + HA \qquad (4-142)$$

$$H-OR$$

Asemenea reacţii par la prima vedere ca fiind de ordinul I atît în alcool cît şi în izocianat, cu viteza de reacţie proporţională cu concentraţia catalizatorului — cinetică confirmată adesea de datele experimentale.

Baker şi col. [79—81] au fost primii care au tratat în mod detaliat cinetica reacţiei monoizocianat/alcool. Ei au propus o competiţie între reacţia catalizată de baze (:BH, ec. (4—136)) şi adiţia necatalizată :

$$R-NCO + R'OH \xrightarrow{k_0} RNHCOOR' \qquad (4-143)$$

În condiţii de stare staţionară (echilibru) concentraţia complexului, [R—NCO :B], este dată de ecuaţia :

$$[R-NCO:B] = \frac{k_1[RNCO]\,[B]}{k_2 + k_3[R'OH]} \qquad (4-144)$$

viteza de consum a izocianatului şi cea de formare a produsului de reacţie fiind :

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = k_0[R'OH]\,[RNCO] + \frac{k_1k_3\,[RNCO]\,[R'OH]\,[B]}{k_2 + k_3\,[R'OH]} \qquad (4-145)$$

Coeficientul de viteză observat experimental pentru orice set de condiţii va fi :

$$k_{exp} = k_0 + \frac{k_1k_3\,[B]}{k_2 + k_3[R'OH]} \qquad (4-146)$$

Dacă $k_2 \gg k_3\,[R'OH]$ sau dacă $[R'OH] = const.$, relaţia precedentă se simplifică astfel :

$$k_{exp} = k_0 + k_c[B], \qquad (4-147)$$

unde k_c, sau coeficientul de viteză al reacţiei catalizate, este de fapt :

$$k_c = \frac{k_1k_3}{k_2 + k_3\,[R'OH]} \qquad (4-148)$$

Autorii au observat că reacţia izocianatului de fenil cu metanolul :

$$C_6H_5-N=C=O + CH_3OH \rightarrow C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_3 \qquad (4-149)$$

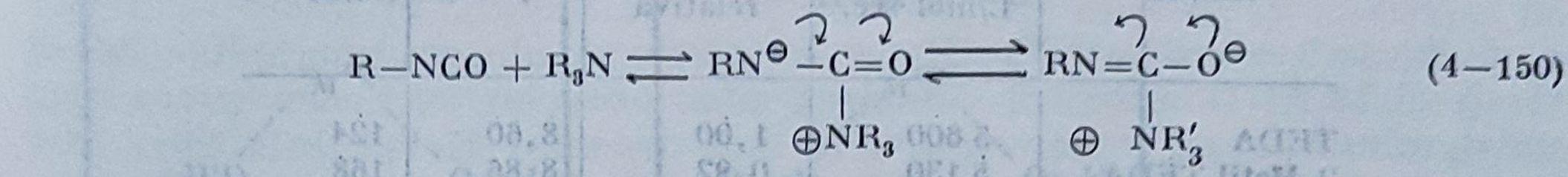
izocianat de fenil — uretan

în eter dibutilic la 20°C este de ordinul II, dar valoarea coeficientului de viteză a crescut uşor în timp, indicînd o activitate catalitică a produsului de reacţie. Adăugarea de carbanilat de metil la amestecul iniţial de reacţie a crescut viteza acesteia, confirmînd cataliza de către uretan (bază slabă). S-au stabilit şi alte caracteristici importante ale procesului de adiţie, după cum urmează :

— Alcoolul ca atare are rol de catalizator. Astfel, coeficientul de viteză al reacţiei de ordinul II creşte o dată cu raportul concentraţiilor de alcool şi izocianat. Alcoolii primari reacţionează mai rapid decît cei secundari, care sînt mult mai reactivi decît cei terţiari.

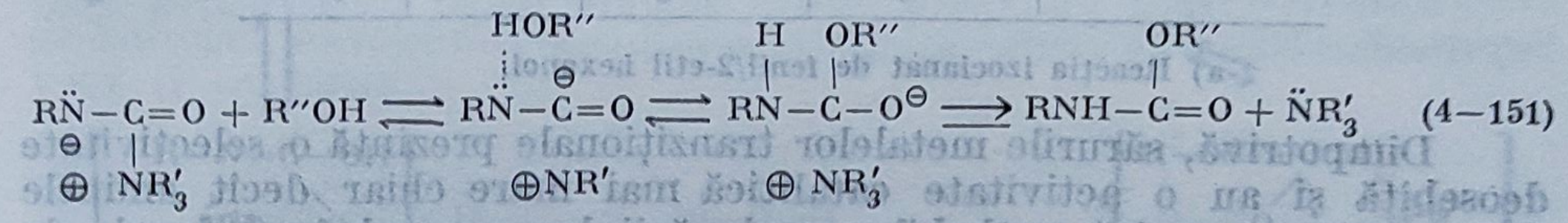
— Substituenţii de ordinul II (atrăgători de electroni) măresc reactivitatea fenilizocianatului în timp ce substituenţii de ordinul I (respingători) încetinesc reacţia [82, 83]. Reacţia este mai rapidă în solvenţii nepolari, indicînd o asociere între alcool şi solvenţii polari care reduce în primul rînd valoarea lui k_3.

Referitor la energia de activare, $E_a = 42$ kJ/mol pentru reacţia necatalizată ($k_0 = 0{,}28 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1} sec^{-1}) şi $E_a = 21$ kJ/mol pentru adiţia catalizată de trietilamină (TEA) ($k_c = 1\,240 \times 10^{-4}$ L·mol^{-1} sec^{-1}). Viteza de reacţie este direct proporţională cu concentraţia aminei, dar eficienţa catalizei depinde de bazicitatea aminei utilizate, crescînd o dată cu aceasta (tabela 16). Excepţie fac aminele aromatice N-substituite (anilinele) care nu au practic nici un efect catalitic asupra reacţiei izocianat/alcool, datorită împiedicărilor sterice ce apar la complexarea aminei :



(4—150)

Formarea uretanului implică se pare un intermediar de tip ortoesteric ce expulzează amina, care îşi reia ciclul catalitic [5] :



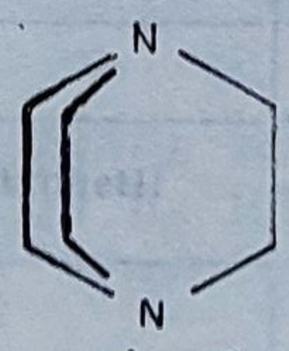
(4—151)

Tabela 16

Eficienţa aminelor la formarea uretanului prin reacţia dintre izocianatul de fenil şi metanol la 20°C în eter butilic [5, 79]

Amina	Constante de ionizare la 25°C	$K_c \times 10^4$ L/mol·sec
Chinolină	$6{,}3 \times 10^{-10}$	48
Piridină	$2{,}3 \times 10^{-9}$	93
α-Picolină	$3{,}0 \times 10^{-8}$	101
Trietilamină	$5{,}65 \times 10^{-4}$	1 240
Dimetilanilină	$1{,}0 \times 10^{-9}$	0
Dietilanilină	$4{,}5 \times 10^{-8}$	0

Un caz interesant îl reprezintă cataliza cu trietilen diamină (1,4-diazo (2.2.2 biciclooctan)), TEDA (catalizator Dabco) :



După cum au arătat Farkaş şi col. [80, 81], acest catalizator este mult mai eficient decît l-ar recomanda tăria sa bazică, fiind de 5 ori mai puternic decît N,N′-dimetilpiperazina, compus cu o bazicitate superioară. Prima sugestie ar invoca desigur completa lipsă de împiedicare sterică la TEDA. Ulterior însă, Farkas şi Strohm [82] au corelat eficienţa catalitică a aminei cu valoarea potenţialului de semineutralizare, $E_{1/2}$, de

la titrarea potenţiometrică a acesteia în acetat de etil. Valoarea $E_{1/2}$ este o măsură mai bună a eficienţei catalitice decît bazicitatea, deoarece aceasta din urmă, obţinută în mediu apos, nu reflectă condiţiile reale ale reacţiei izocianat/alcool (tabela 17) [82].

Eficienţa medie a catalizatorilor acizi, HCl şi $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, a fost demonstrată de Tazuma şi Latourette [83]. În cazul unor excese mari de alcool, însă, efectul catalitic al acizilor este mic sau neînsemnat.

Tabela 17

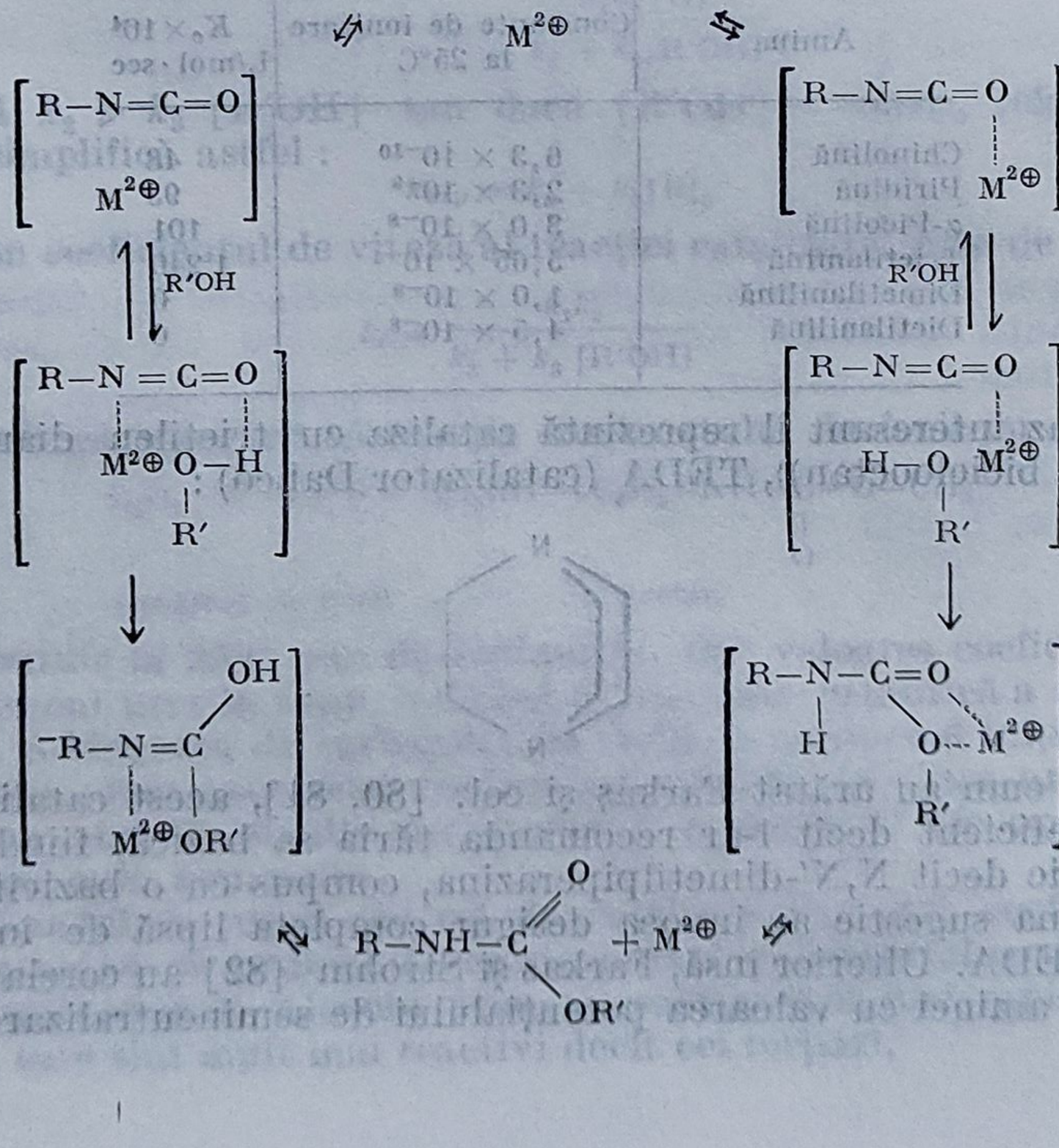
Corelarea activităţii catalitice (K_c) a diferitelor amine cu bazicitatea în apă (pKa) şi în acetat de etil ($E_{1/2}$)[a)]

Amina	$K_c \times 10^4$ L/mol·sec.	Activitatea relativă	pKa	$E_{1/2}$ (mV)
TEDA	5 600	1,00	8,60	124
2 Metil-TEDA	5 130	0,92	8,86	168
TEA	500	0,19	10,64	186
N-etilmorfolină	315	0,05	7,15	291

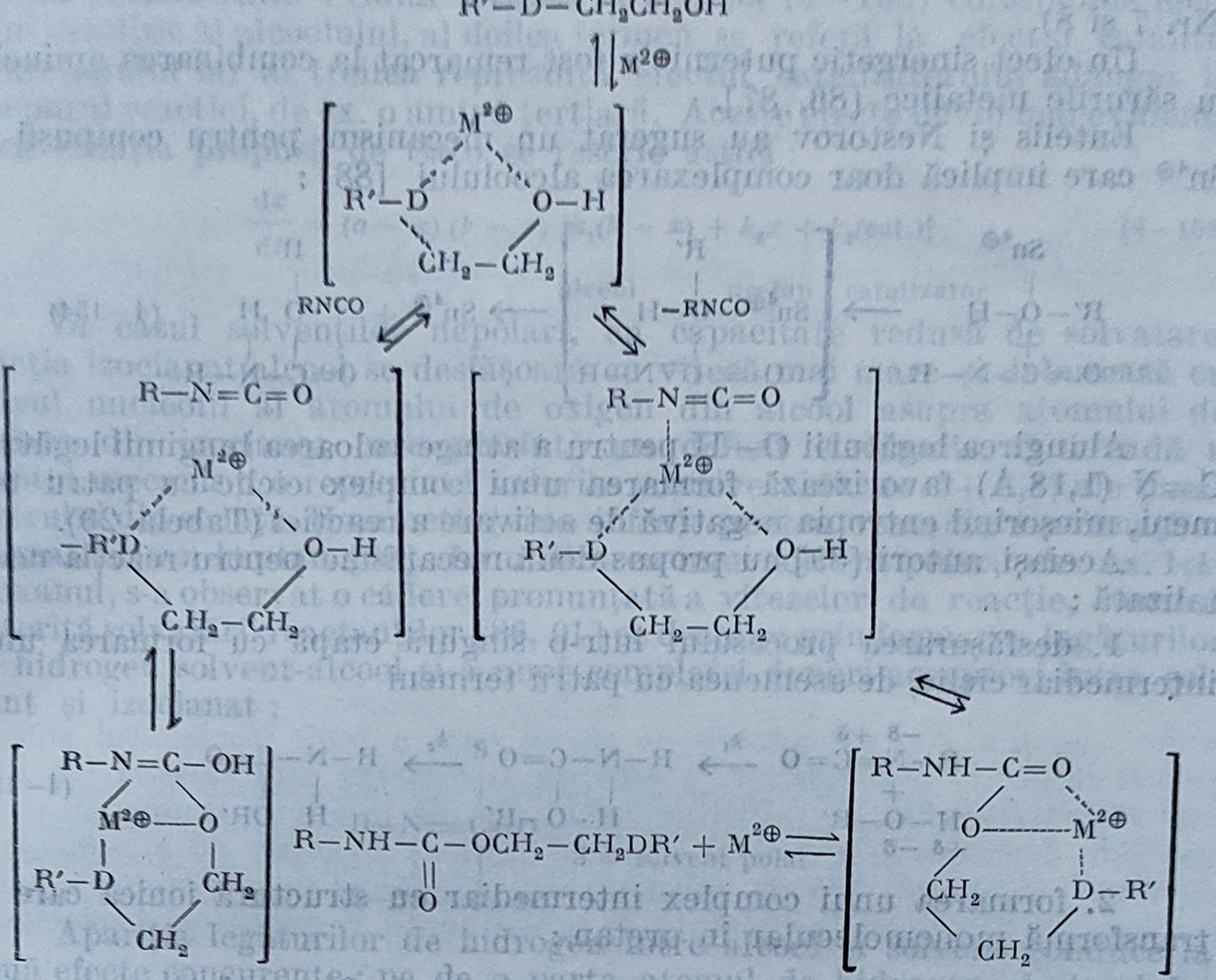
a) Reacţia izocianat de fenil/2-etil hexanol.

Dimpotrivă, sărurile metalelor tranziţionale prezintă o selectivitate deosebită şi au o activitate catalitică mai mare chiar decît aminele (tabela 18), datorită probabil complexării lor cu ambele molecule de reactant [60, 84, 85].

Pentru alcoolii simpli schema propusă este următoarea :



Pentru alcoolii conținînd o grupare donoare de electroni (D) în poziția α, β sau γ, schema se modifică astfel :



(4—153)

Tabela 18

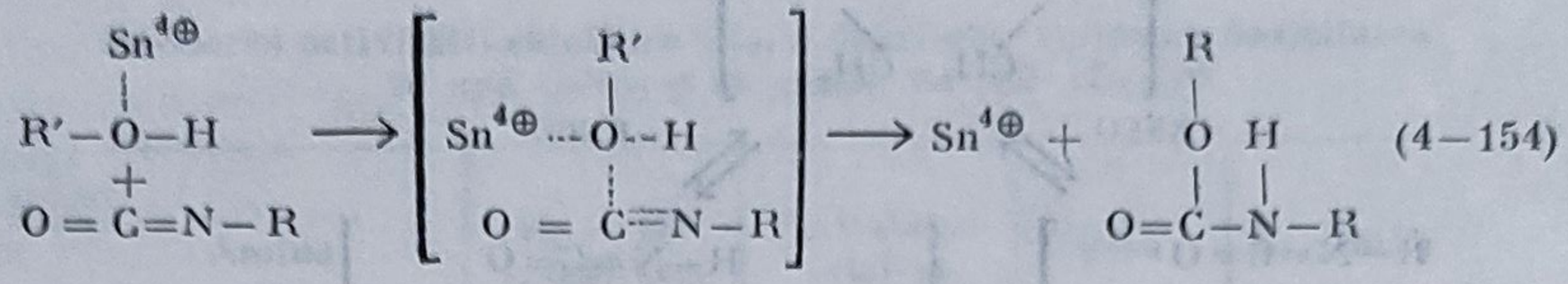
Eficiența catalitică pentru reacția izocianat de fenil/metanol la 30°C în eter butilic [86]

Nr. crt.	Catalizator	Concentrația catalizatorului, moli %	Activitatea relativă pentru 1 mol % catalizator
1.	Necatalizat	—	1,0
2.	TEA	1,00	11
3.	Naftenat de cobalt	0,93	23
4.	Hidroxid de benzil trimetil amoniu	0,47	60
5.	Tetra n-butil staniu	1,01	82
6.	Clorură stanică	0,30	99
7.	Dimetil diclor stanan	0,020	2 100
8.	Dilaurat de di-n-butilstaniu	0,0094	37 000

Din tabela 18 se observă că sărurile organice de staniu nu se comportă ca simpli acizi sau baze, deoarece hidroxidul de amoniu cuaternar (Nr. 4) și acidul Lewis (Nr. 5) sînt catalizatori mult mai slabi decît acestea (Nr. 7 și 8).

Un efect sinergetic puternic a fost remarcat la combinarea aminelor cu sărurile metalice [86, 87].

Entelis și Nestorov au sugerat un mecanism pentru compușii de $Sn^{4\oplus}$ care implică doar complexarea alcoolului [88]:

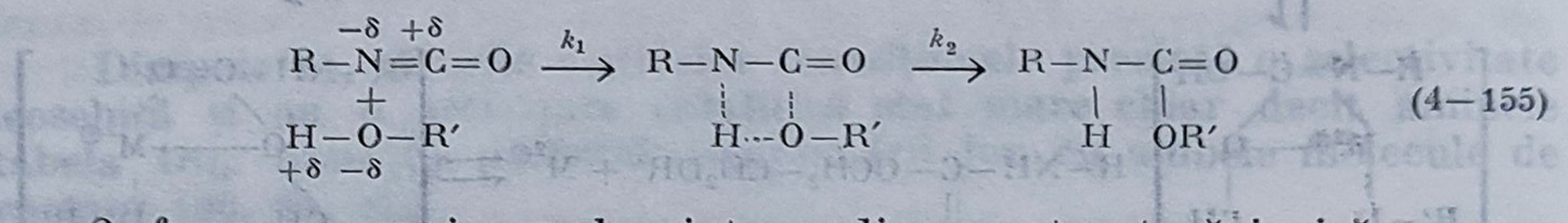


(4—154)

Alungirea legăturii O—H pentru a atinge valoarea lungimii legăturii C=N (1,18 Å) favorizează formarea unui complex ciclic cu patru termeni, micșorînd entropia negativă de activare a reacției (Tabela 20).

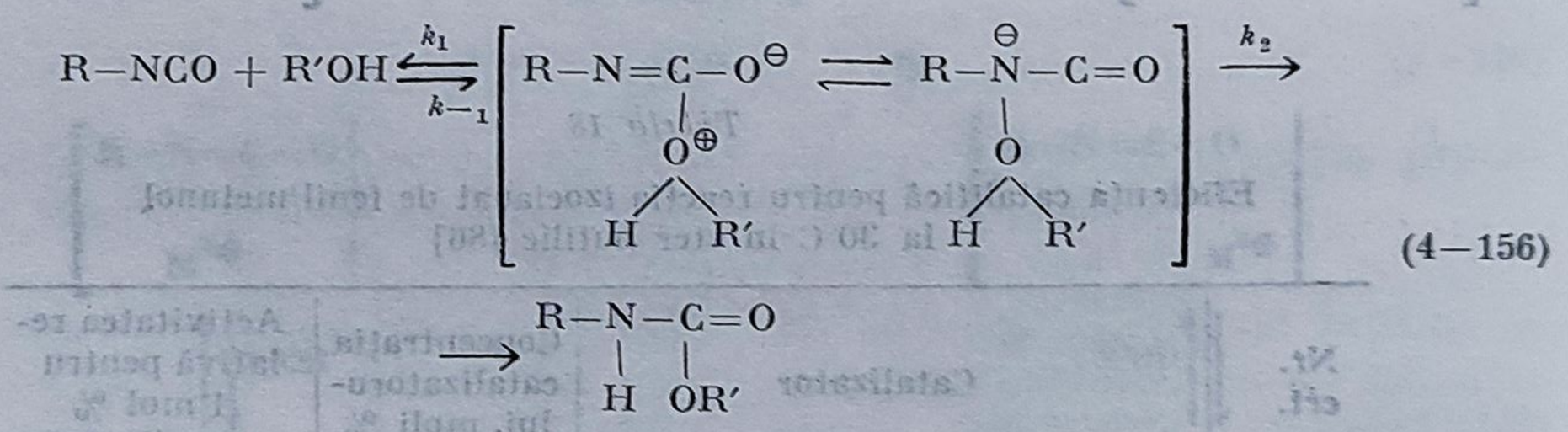
Aceiași autori [89] au propus două mecanisme pentru reacția necatalizată:

1. desfășurarea procesului într-o singură etapă cu formarea unui intermediar ciclic, de asemenea cu patru termeni



(4—155)

2. formarea unui complex intermediar cu structură ionică care se transformă monomolecular în uretan:



(4—156)

Expresia cinetică a celor două scheme este identică, corespunzînd unei reacții de ordinul II:

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = k_{II}[RNCO]\,[R'OH] \qquad (4-157)$$

Pentru reacția izocianaților alifatici sau alchenilici cu alcoolii, în care atît uretanul cît și alcoolul au un rol catalitic bine definit, Sato [90] a dedus experimental următoarea expresie:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x)^2 + k_2x(a-x)(b-x) + k_3(\text{cat.})(a-x)(b-x) \qquad (4-158)$$

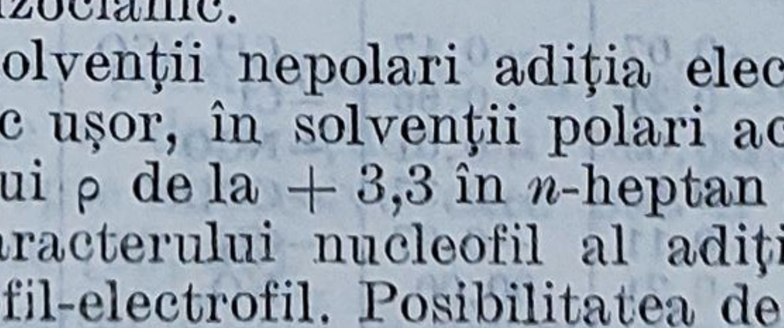
unde a, b și (cat.) reprezintă respectiv concentrațiile inițiale ale izocianatului, alcoolului și catalizatorului, iar x definește concentrația la un moment dat a uretanului format.

Această expresie este de fapt o formă dezvoltată a ecuației propuse de Baker (ec. (4—145)) care nu conține însă un termen anume pentru reacția necatalizată. Primul termen în ecuația (4—158) corespunde efectului catalitic al alcoolului, al doilea termen se referă la efectul catalitic al uretanului iar al treilea reprezintă efectul catalizatorului adăugat la începutul reacției, de ex. o amină terțiară. Aceste efecte devin mai evidente dacă ecuația propusă de Sato se rescrie astfel :

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(b - x)\,[k_1(b - x) + k_2 x + k_3(\text{cat.})] \qquad (4-158)$$

alcool uretan catalizator

În cazul solvenților nepolari, cu capacitate redusă de solvatare, reacția izocianat/alcool se desfășoară cu viteză mai mare și debutează cu atacul nucleofil al atomului de oxigen din alcool asupra atomului de carbon din izocianat care prezintă un deficit electronic. O dovadă a acestui mecanism o reprezintă valorile pozitive ridicate (+ 3,3) ale parametrului din ecuația Hammett (vide infra) pentru reacțiile izocianaților aromatici în *n*-heptan [89]. La utilizarea unui solvent polar, de ex. 1,4-dioxanul, s-a observat o cădere pronunțată a vitezelor de reacție, tocmai datorită solvatării reactanților [86, 91] ce decurge prin formarea legăturilor de hidrogen solvent-alcool și a unor complecși donori-acceptori între solvent și izocianat :

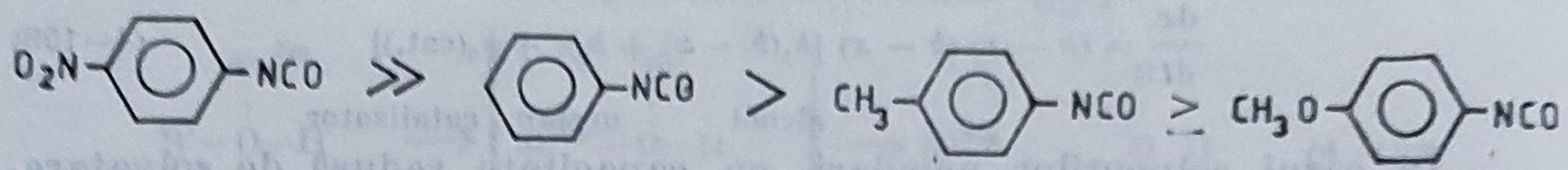


Apariția legăturilor de hidrogen între alcool și solvent conduce la două efecte concurente : pe de o parte, atomul de hidrogen al alcoolului este blocat de solvent și caracterul sau electrofil se diminuează, iar pe de altă parte bazicitatea atomului de oxigen hidroxilic se mărește, ceea ce favorizează atacul nucleofil al grupei izocianice. Ambele efecte îngreuiază atacul electrofil al atomului de hidrogen de la alcool (vezi (4—137) și (4—155)) care devine astfel treapta de viteză determinantă. Solvatarea izocianatului produce un efect antagonist — scade deficitul de electroni al atomului de carbon din grupa —NCO și accentuează deplasarea electronilor de la dubla legătură C=N către atomul de azot. Aceste efecte favorizează adiția electrofilă a protonului hidroxilic la izocianat și îngreuiază atacul nucleofil al atomului de oxigen din R′OH la atomul de carbon izocianic.

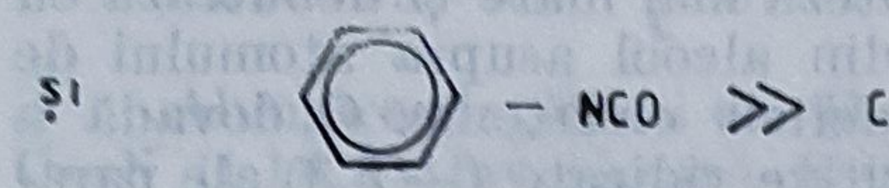
În timp ce în solvenții nepolari adiția electrofilă a protonului la atomul de azot are loc ușor, în solvenții polari acest act este îngreuiat. Micșorarea parametrului ρ de la + 3,3 în *n*-heptan la + 2,6 în 1,4 dioxan dovedește scăderea caracterului nucleofil al adiției și trecerea spre un mecanism mixt nucleofil-electrofil. Posibilitatea de schimbare a mecanismului se datorește caracterului dualist al grupei —N=C=O (vezi rel. (4—135)), capabilă atît de adiția unui atom electronodonor la atomul de carbon carbonilic cît și de adiția unui atom electronoacceptor la atomul de azot. În consecință mecanismul adiției va fi nucleofil sau electrofil după cum unul sau altul dintre aceste două procese va decurge mai rapid.

Măsurătorile de moment dipolar au arătat că atomul de azot din gruparea —NCO este mai negativ decît atomul de oxigen [88]. În absența catalizatorilor și în mediu nepolar, reacția izocianat/alcool decurge în esen-

ță — așa cum s-a prezentat anterior (4—156) — printr-un atac nucleofil al alcoolului asupra carbonului izocianic, urmat de un transfer 1,3 al protonului către atomul de azot. De aceea, orice grupare atrăgătoare de electroni atașată la —NCO va crește sarcina pozitivă a atomului de carbon, mărind astfel reactivitatea izocianatului față de un atac nucleofil. Se poate defini astfel următoarea serie de reactivitate pentru reacția cu alcoolii a izocianaților :



(4—159)



(4—160)

Entelis și Nestorov [89] au arătat că viteza de reacție a izocianaților aromatici substituiți variază în conformitate cu ecuația lui Hammett [92—94] :

$$\lg\left(\frac{k_{subst}}{k_0}\right) = \rho\sigma, \qquad (4—161)$$

unde k_{subst} și k_0 sînt constantele de viteză pentru fenil izocianatul substituit și respectiv nesubstituit, ρ este un parametru caracteristic reacției, iar σ un parametru al substituentului (X) de la nucleu (numai în meta sau para deoarece în orto apar efectele sterice). Reacțiile cu $\rho > 0$, cazul de față, sînt accelerate de substituenții atrăgători de electroni ($\sigma > 0$), iar cele cu $\rho < 0$ sînt accelerate de substituenții respingători de electroni ($\sigma < 0$) [94].

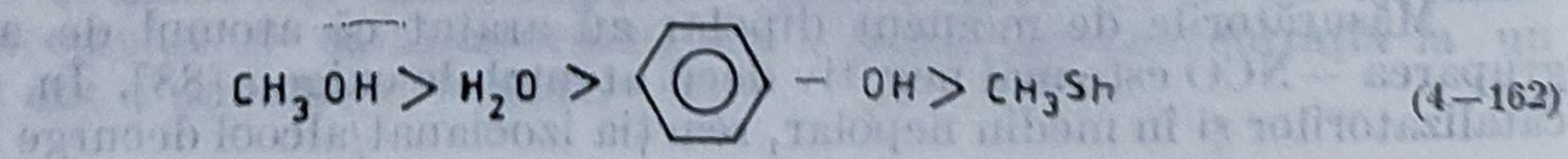
În tabela 19 se prezintă constantele Hammett pentru o serie de substituenți X. Constantele σ nu disting însă între ele efectele inductive și efectele de conjugare. Faptul că, de exemplu, —OH și $-OCH_3$ au valori σ pozitive, în meta, și negative, în para, oglindește antagonismul între efectele —I și +E ale acestor grupe [94].

Tabela 19

Constante de substituenți [54, 94]

X	σ		X	σ	
	meta	para		meta	ara
$-CH_3$	−0,07	−0,17	$-CH_2NCO$	—	+0,04
$-NH_2$	−0,21	−0,66	—Cl	+0,37	+0,23
—NHCOOR	−0,05	+0,01	—NCO	+0,43	+0,35
—OH	+0,10	−0,37	—COOH	+0,35	+0,41
$-OCH_3$	+0,11	−0,27	—CN	+0,56	+0,66
—NHCOR	+0,21	00,00	$-NO_2$	+0,71	+0,78

În mod similar izocianaților, reactivitatea alcoolilor crește o dată cu mărirea nucleofilicității lor. Pentru compușii hidroxilici (tiolici) se definește seria de reactivitate față de izocianați astfel [54] :



(4—162)

După cum s-a menţionat, alcoolul acţionează ca un catalizator bazic slab şi generează complexul izocianat-alcool (ec. (4—136)). Este de aşteptat ca atît uşurinţa cu care ia naştere complexul cît şi stabilitatea acestuia să depindă de tăria bazică a alcoolului. Acest factor polar va facilita în prima treaptă desfăşurarea procesului, sugerînd creşterea vitezei de reacţie astfel :

$$(CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHOH > CH_3CH_2OH > CH_3OH \qquad (4-163)$$

Se remarcă în această ordonare o mărire progresivă a volumului grupei alchilice, de la dreapta, la stînga, factorul steric tinzînd să împiedice apropierea celor doi reactanţi pentru realizarea complexării.

În treapta a doua complexul interacţionează cu o nouă moleculă de alcool pentru formarea uretanului (4—137), (4—138). În acest stadiu, atît efectele polare (datorită scăderii tăriei acide) cît şi cele sterice (datorită grupei alchilice) provocate de molecula alcoolului vor inhiba formarea uretanului. Studiile de viteză de reacţie [95] au indicat următoarea ordine a reactivităţii :

$$CH_3CH_2OH > CH_3OH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3COH \sim C_6H_5OH \qquad (4-164)$$

etanol — metanol — i-propanol — t-butil alcool — fenol

În cazul etanolului, cei doi factori, steric şi polar, se compensează, de unde şi inversiunea de ordine (etanol/metanol) în ec. (4—164). Reactivitatea fenolului este mică şi apropiată de cea a *t*-butil alcoolului, caracterul său acid (deci de bază foarte slabă) şi configuraţia planară a moleculei fiind probabil responsabile pentru ineficienţa catalitică în primul stadiu al procesului. Pentru desfăşurarea reacţiei în totalitate, în pofida caracterului acid care facilizează parcurgerea treptei a doua, hotărîtoare rămîne însă generarea complexului activ.

În concluzie, reacţia de formare a uretanilor este inflenţată în principal de gradul de dificultate cu care apare complexul izocianat/alcool, respectiv de însumarea efectelor factorilor sterici şi polari, aceştia din urmă jucînd un rol însemnat şi în reacţiile catalizate (vezi de ex. rel. (4—153)).

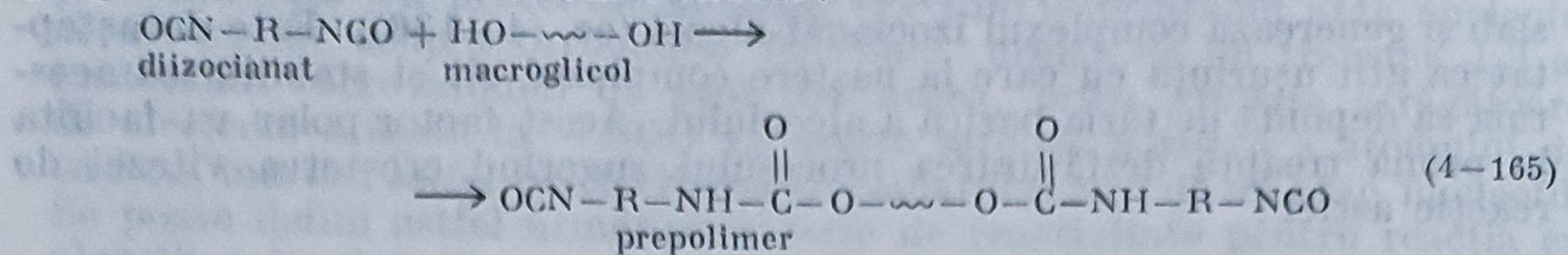
B. *Reacţia dintre poliizocianaţi şi polioli (formarea compuşilor poliuretanici)*

La baza obţinerii poliuretanilor cu caracteristici elastomerice stă procesul de poliadiţie a derivaţilor cu cel puţin două grupe —NCO, efectuat în cîteva trepte succesive care pot fi realizate izolat, ca faze distincte sau combinate [53, 56].

Chimismul procesului constă în prepararea unui prepolimer cu greutate moleculară mică, creşterea în continuare a catenei cu obţinerea unui polimer liniar solubil şi reticularea catenelor [96—102].

Sinteza prepolimerului are loc prin reacţia de poliadiţie a unui macroglicol (de tipul poliesterilor, poliester-amidelor, polieterilor sau politioeterilor cu greutăţi moleculare joase de ordinul 1 000 — 3 000) avînd la capete grupe hidroxilice, cu un diizocianat, conducînd la formarea

grupărilor uretanice conform schemei :

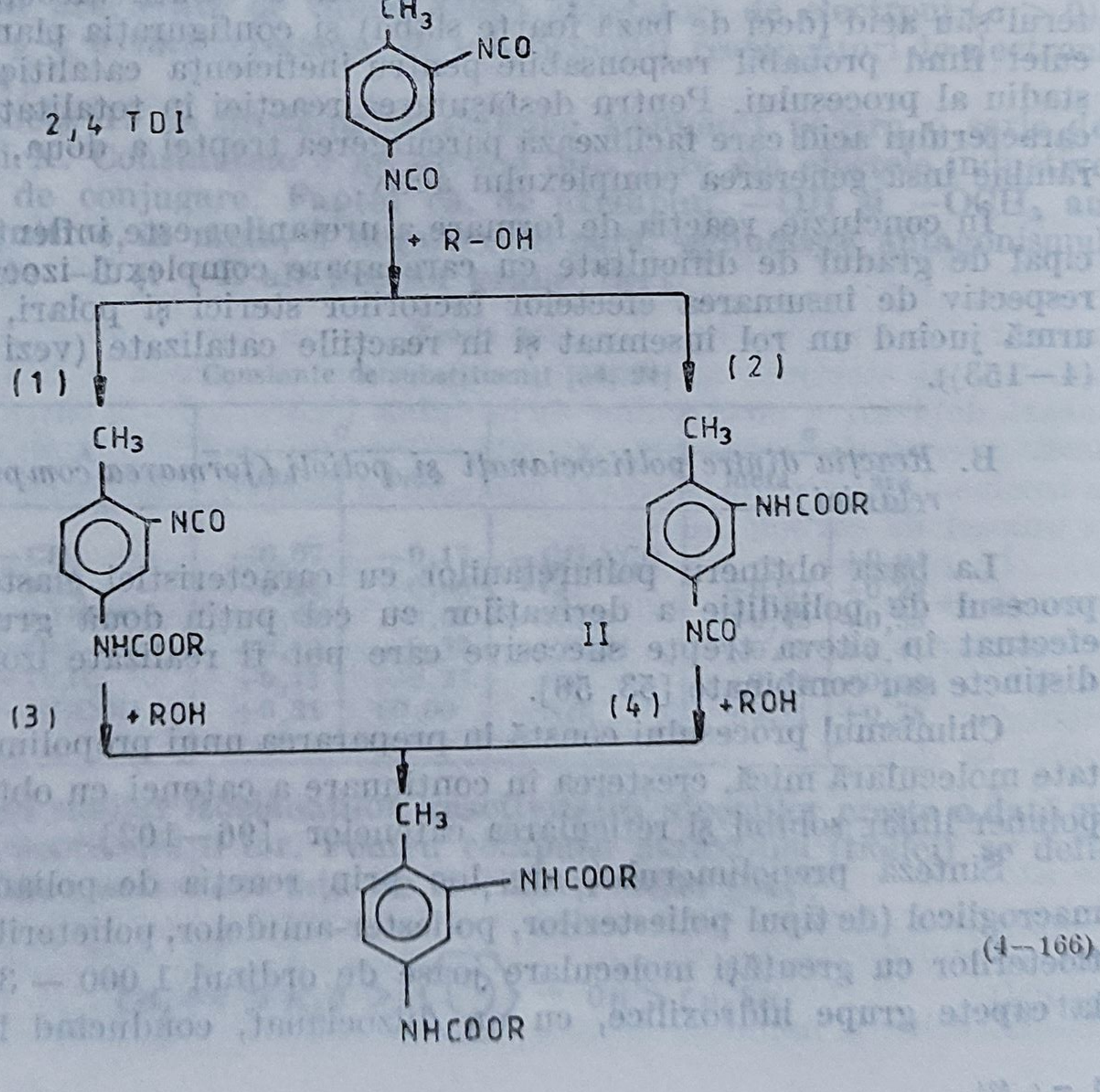


(4–165)

Reacţiile diizocianaţilor sînt de regulă, din punct de vedere cinetic, mai complicate decît ale monoizocianaţilor. Iniţial reactivitatea diizocianaţilor este similară cu cea a izocianaţilor monofuncţionali substituiţi cu o grupă activatoare, respectiv cu cea de a doua grupare —NCO ($\rho > 0$, $\sigma > 0$). Odată ce prima grupare de izocianat a reacţionat cu alcoolul, ceea de a doua va avea o reactivitate similară cu cea a monoizocianaţilor substituiţi cu un rest uretanic ($\rho > 0$, $\sigma < 0$ în para şi $\sigma > 0$ în meta, vezi tabela 19). S-a constatat astfel că prezenţa unei grupe uretanice în poziţia para sau meta are un efect activator slab, mult mai mic decît cel cauzat de substituţia în aceleaşi poziţii cu grupe izocianice [103, 104].

Reactivitatea unui diizocianat ce posedă ambele grupe —NCO pe acelaşi nucleu aromatic trebuie să descrească în mod semnificativ pe măsură ce reacţia se desfăşoară şi atinge o conversie de 50 %. Această micşorare a reactivităţii este şi mai severă dacă un al treilea substituent este prezent în poziţia orto faţă de una din grupele izocianice.

Un exemplu concludent îl constituie 2,4-tolilendiizocianatul (2,4 TDI), monomer cu largi utilizări în obţinerea spumelor poliuretanice.



(4–166)

Prin natura aranjării substituenților, cea mai reactivă grupă este cea din poziția 4. Gruparea izocianică din poziția 2 este inițial aproape la fel de reactivă ca cea din poziția 4, fiind activată de către aceasta ($\sigma = 0{,}43$), în pofida prezenței grupei metil ($\sigma = -0{,}17$) în 1. După ce gruparea —NCO din 4 a reacționat cu alcoolul, gruparea izocianică din 2 se dezactivează deoarece efectul activator al noului substituent, gruparea uretanică (slab atrăgătoare de electroni, $\sigma = +0{,}01$), este insuficient pentru compensarea acțiunii antagoniste a grupei CH_3 [105, 106].

În diizocianații la care cele două grupe —NCO sînt atașate la nuclee aromatice diferite sau la catene alifatice, influențele arătate mai sus sînt mult mai puțin pronunțate.

Comportarea cîtorva diizocianați aromatici față de 2-etil hexanol (în mare exces) a fost studiată de Bailey și col. [107]. Reacțiile au fost conduse în benzen, consumarea grupărilor —NCO fiind urmărită prin descreșterea absorbției în infraroșu de la 4,4 μ (2 273 cm^{-1}) caracteristică grupei izocianice. S-a observat o scădere marcantă a reactivității 2,4 TDI iar la o conversie de circa 50 % s-a găsit un raport între izomerii I și II (ec. (4—166)) de 80 : 20. Ceilalți izocianați considerați, 2,6-tolilen diizocianatul (2,6-TDI), 4,4′-difenilmetan diizocianatul, p-fenilen diizocianatul și m-fenilen diizocianatul, au prezentat doar o scădere ușoară a activității față de alcool, pe măsură ce s-au consumat grupele —NCO.

Un studiu similar asupra reactivității diizocianaților a fost făcut de Burkus și Eckert [108]. Reacțiile au fost catalizate de TEA. Atît energia (E_a) și entropia ($\Delta S^{\ddagger}_{+}$) de activare, cît și coeficienții de viteză (k) s-au calculat separat pentru cele două grupări —NCO (tabela 20). De notat însă că pentru 2,4-TDI, autorii au considerat pentru calculul lui k_1 că reactivitatea inițială a celor două poziții, 2 și 4, este aceeași (vezi discuția de mai sus).

Tabela 20

Reacția izocianaților cu alcoolul n-butilic în toluen catalizată de TEA[a]

Izocianatul	$k \times 10^{-4}$ L/mol·sec la 24,4°C		$k \times 10^{-4}$ L/mol·sec la 39,7°C		E_a kJ/mol		$\Delta S^{\ddagger}_{+}$ (ue)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
m-fenilen diizocianat	597	64,8	723	86,2	10,0	14,2	58,1	59,1
p-fenilen diizocianat	392	39,2	525	57,2	14,6	19,3	55,2	56,3
2,6-T D I	122	18,0	147	23,8	9,6	14,2	61,8	61,8
2,4-T D I	255	20,5	330	27,7	13,0	15,1	57,4	60,7
fenil izocianat	52	—	67,7	—	13,0	—	60,7	—
p-tolil izocianat	26	—	35,0	—	14,2	—	60,9	—
o-tolil izocianat	7,6	—	19	—	18,0	—	61,4	—

a) Concentrații: 0,05 M izocianat, 0,1 M n-butanol și 0,03 M TEA.

Urmărind viteza de formare a uretanului în IR (1 750 cm^{-1}), Kogon [109] a constatat că dependența de ordinul II a vitezei de reacție pentru procesul necatalizat este liniară la o conversie de circa 60 % pentru 2,4-TDI și 30% în cazul 2,6-TDI.

Cunningham și Mastin [110] au măsurat vitezele de reacție ale izocianaților la temperaturi ridicate (115°C) utilizînd atît alcooli primari

cît şi secundari. Autorii au observat că şi la aceste temperaturi reactivitatea alcoolului secundar a fost doar 1/3—1/2 din cea a alcoolului primar (tabela 21), catalizatorul avînd de regulă rol promotor pentru procesele mai lente.

Tabela 21

Coeficienţii de viteză pentru reacţia catalizată[a] şi necatalizată de ordinul II dintre diizocianaţi şi alcooli la 115°C în clorbenzen[b]

Diizocianatul şi coeficienţii de viteză (L/mol·sec)		Alcoolul			
		1 — octanol		2 — octanol	
		catalizată	necatalizată	catalizată	necatalizată
m-fenilen diizocianat	k_1	122	23	35	14
	k_2	77	20	24	7
2,4 — T D A	k_1	51	9	17	5,5
	k_2	26	4,5	7,7	1,2
4,4′-difenil metan diizocianat	k	49	6,7	14	5,2
3,3′-dimetilbifenilen diizocicanat[c]	k	17	1,8	5,8	1,2

a) 0,01 N tri-n-butilamină
b) 0,1 N izocianat şi 0,1 N alcool
c) 97 % puritate

Studiile asupra reactivităţii diizocianaţilor în care cele două grupe — NCO se află în circumstanţe sterice diferite, de exemplu 1-*t*-butil-2,4-fenilen diizocianatul sau 1-fenoxi-2,4-fenilen diizocianatul [111] au confirmat efectul inhibitor al substituenţilor din poziţia orto observat la 2,4-TDI. Cele mai mari diferenţe în reactivitatea grupelor —NCO din diizocianaţii nesimetrici au fost obţinute în cazul în care o grupă —NCO este ataşată unui nucleu aromatic fără împiedicări sterice iar cealaltă se află pe o catenă alifatică cu substituenţi voluminoşi [112, 113].

Ferstandig şi Scherrer [114] au comparat reactivitatea aril-izocianaţilor (monoizocianaţi şi diizocianaţi) cu cea a izocianaţilor de tip benzilic arătînd că aceştia din urmă sînt mai puţin reactivi. În mod surprinzător autorii au constatat că efectele substituenţilor sînt oarecum aceleaşi în ambele serii de monomeri. Deşi izocianaţii de tip benzilic au energia de activare mai mare decît cea a celor de tip fenilic, extrapolarea dependenţei Arrhenius a indicat că vitezele de reacţie sînt convergente la temperaturi ridicate (170°C). În cazul diizocianaţilor de tip xililenic, ca şi în cel al diizocianaţilor de tip difenil uretanic, viteza de reacţie a celei de a doua grupări —NCO a fost circa 0,3—0,5 din cea a primei grupe. Observaţii similare au fost publicate de Matei şi col. [115].

Referitor la căldura degajată în reacţia cu alcoolii, ea depinde de natura reactanţilor. Astfel, pentru reacţia dintre hexametilen diizocianat şi 1,4-butandiol, Bayer [4] a determinat o căldură de reacţie de 217,7 kJ/mol sau 108, 85 kJ/echiv., în timp ce valorile măsurate de Lovering şi Laidler, [116] pentru reacţiile alcoolilor butilici (n-, i- şi t-) cu monoizocianaţii aromatici, au fost cuprinse între 77,45 şi 104,67 kJ/echiv.

Britain şi Gemainhardt [60] au intuit o metodă simplă de evaluare a capacităţii catalitice a unei game foarte largi de derivaţi în reacţia de formare a poliuretanilor. Pentru a aproxima cît mai bine condiţiile reale ale poliadiţiei, reactanţii — un amestec 80% 2,4 TDI şi 20 % 2,6-TDI şi un polietertiol cu greutatea moleculară 3 000 — au fost amestecaţi într-un raport —NCO : —OH = 1 şi s-a adăugat apoi catalizatorul (1 % faţă de polieter, 10 % soluţie în dioxan uscat). Eficienţa catalitică s-a stabilit drept timpul de gelificare a amestecului de reacţie la 70° C. S-a construit prin această tehnică următoarea ordine de activitate pentru compuşii metalici, baze sau acizi (în ordine descrescătoare) : Bi, Pb, Sn, TEDA, baze puternice, Ti, Fe, Sb, Cd, Th, Al, Hg, Zn, Ni, amine terţiare alifatice, Ce, Mo, V, Cu, Mn, Zn şi fosfine alifatice. Compuşii de As, B şi Ca nu au prezentat activitate catalitică, în condiţiile experimentale de mai sus.

Încercări similare, în care izocianatul a fost xililen diizocianatul sau hexametilen diizocianatul, (HMDI), au indicat însă unele inversări în activitatea catalitică determinată pentru TDI (tabela 22).

Tabela 22

Eficienţa diferiţilor catalizatori în reacţiile de poliadiţie a unor izocianaţi cu compuşii hidroxilici[a)]

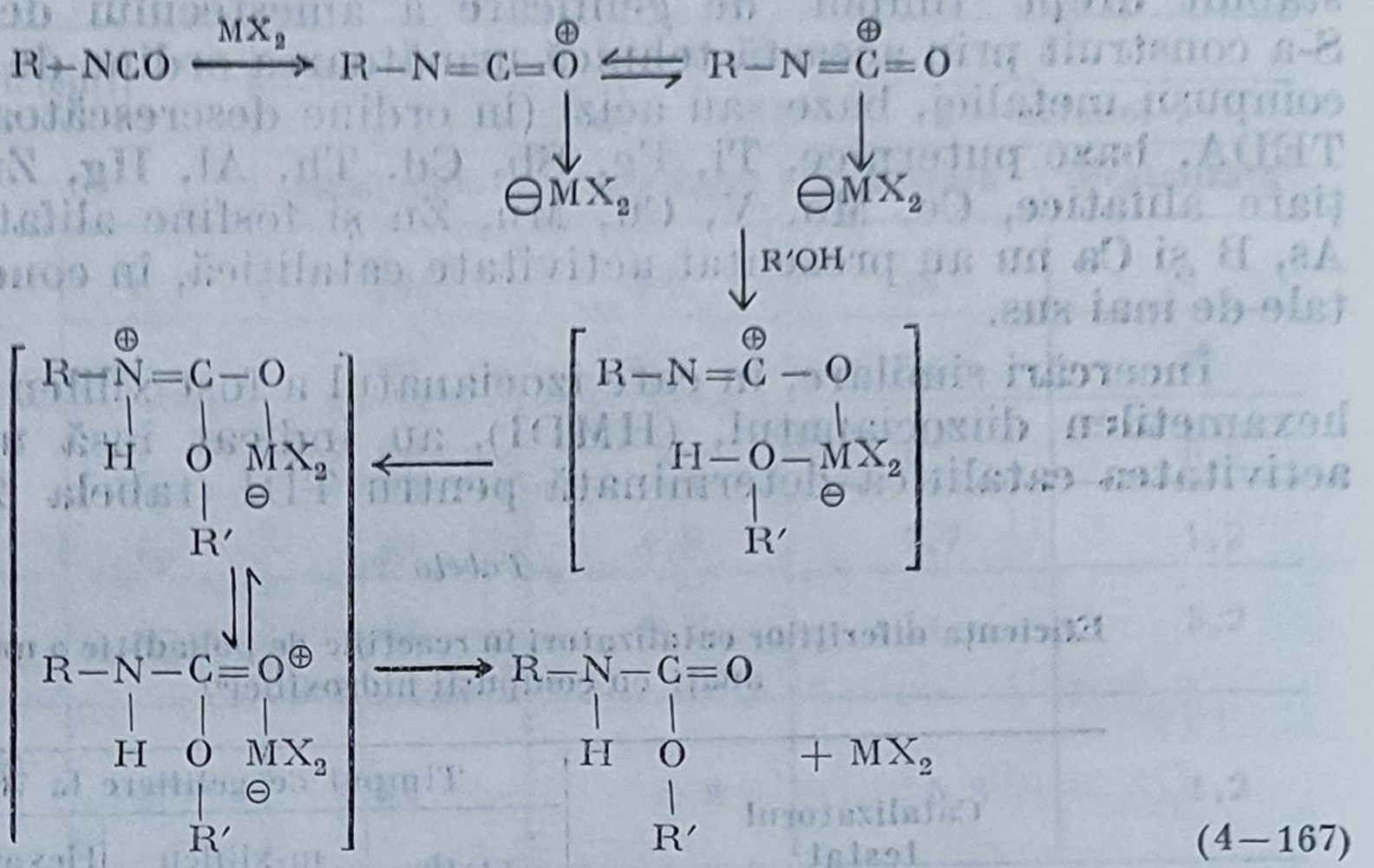
Catalizatorul testat	Timpul de gelifiere la 70°C		
	TDI[b)]	m-xililen diizocianat	Hexametilen diizocianat
Reacţie necatalizată	> 240	> 240	> 240
TEA	120	> 240	> 240
TEDA	4	80	> 240
Octoat de staniu	4	3	4
Di-n-butil staniu di(2-etilhexoat)	6	3	3
2-Etilhexoat de plumb (24 % Pb)	2	1	2
O-fenilfenolat de sodiu	4	6	3
Azotat de bismut	1	0,5	0,5
Tetra(2-etilhexil) titanat	5	2	2
Naftenat de zinc (14,5 % Zn)	60	6	10

a) policter triol, $\overline{M} = 3\,000$
b) 2,4 TDI : 2,6 TDI = 80 :20.

Catalizatorii testaţi au fost distribuiţi în trei clase de eficacitate. În prima au fost incluse aminele terţiare (cu excepţia TEDA) care nu afectează în mod semnificativ, preferenţial, viteza de reacţie a izocianaţilor studiaţi. A doua clasă cuprinde derivaţii de Sn^{2+}, Pb, Bi şi com-

puşii organometalici cu staniu care activează diizocinaţii alifatici, făcîndu-i aproximativ la fel de reactivi ca cei aromatici. În a treia clasă autorii au considerat compuşii cu Zn, Co, Fe, Sn^{4+}, Bi şi Ti care determină ca poliadiţia diizocianaţilor alifatici cu poliolii să fie mai rapidă ca cea a TDI.

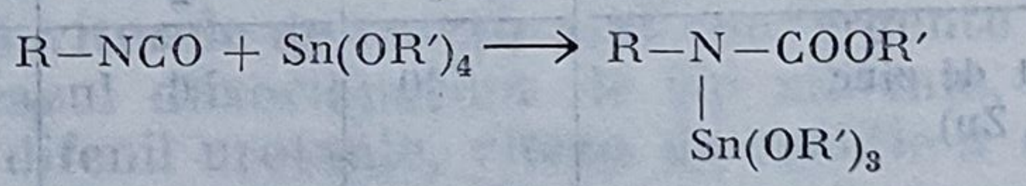
S-a propus şi un mecanism pentru acţiunea catalizatorilor metalici, similar cu cel discutat în reacţia model izocianat/alcool (ec. (4—152)):



(4—167)

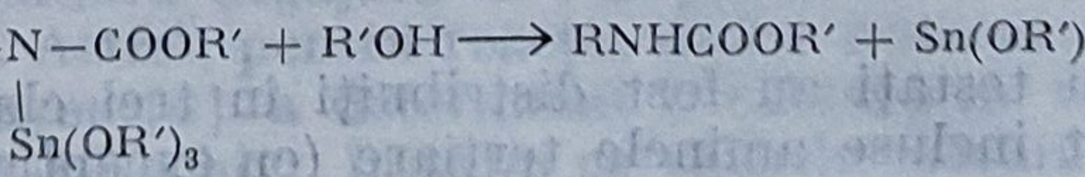
Acest efect de coordinare prin care gruparea —OH de la alcool se ataşează metalului M, în imediata apropiere a atomului de azot din molecula de izocianat, poate explica acţiunea catalitică remarcabilă a derivaţilor metalici. S-a sugerat că activitatea mai mare faţă de diizocianaţii alifatici a catalizatorilor din clasele a doua şi a treia s-ar datora uşurinţei sterice cu care se realizează complexările, în timp ce la TDI grupa metil împiedică spaţial coordinările din poziţiile 2 şi 6. S-a sugerat de asemenea că dacă metalul nu are proprietatea de a complexa molecule de alcool, astfel încît să se afle în proxima vecinătate a azotului izocianic, singura activitate observată va fi determinată doar de bazicitatea (aciditatea) catalizatorului.

Cercetările ulterioare au confirmat rolul coordinării în cataliza reacţiilor de poliadiţie a diizocianaţilor cu compuşii hidroxilici, Reegen şi Frisch [117] punînd chiar în evidenţă complexarea la temperaturi foarte joase a ambilor reactanţi. Mai mult, în cazul catalizatorilor cu staniu Bloodworth şi Davies [118] au arătat că alcoxizii de Sn^{4+} reacţionează cu izocianaţii, formînd într-o primă etapă N-stanil carbamaţii:



(4—168)

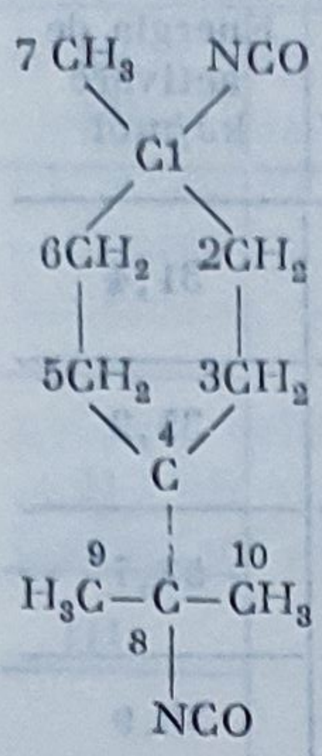
Aceştia, prin alcooliză, trec imediat în carbamaţii (uretanii) respectivi, regenerînd catalizatorul:



(4—169)

În unele cazuri catalizatorii metalici activează în mod preferenţial grupele —NCO din molecula diizocianatului. Astfel, O'Brien şi Panago

[118] au observat, că în prezența naftenatului de cupru, grupa izocianat din poziția 1 a 1,8 metilendiizocianatului a fost de 1,5 ori mai reactivă față de *n*-butanol decît grupa —NCO substituită în 8. În prezența naftenatului de plumb efectul s-a amplificat de 5,8 ori.



Autorii explică aceste diferențe prin vecinătățile sterice deosebite ale celor două grupe —NCO care creează dificultăți spațiale neegale la coordinarea metalului.

Activitatea catalizatorilor în procesele de obținere a poliuretanilor trebuie însă controlată deoarece alături de poliadiția dorită au loc și reacții secundare de trimerizare și formare a carbodiimidelor și alofanaților. Cei mai eficienți aditivi pentru reducerea sau eliminarea acestor efecte în cazul catalizatorilor bazici s-au dovedit a fi retardanții de natură acidă sau derivații lor, de exemplu, clorurile acide [119]. Catalizatorii metalici se dezactivează prin adăugarea în amestecul de reacție a agenților de chelatizare, cum sînt acidul citric sau compușii cu fosfor, dintre care s-a dovedit a fi deosebit de eficace $(HOCH_2)_2\ P(O)OH$ [120].

Bailey și col. [121] au fost printre primii care au studiat cinetica reacțiilor de poliadiție ale diizocianați or cu compuși dihidroxilici (dietilenglicol adipat cu grupe terminale —OH și M = 1 800). Datele obținute pentru 2,4-TDI și respectiv 4,4'- difenilmetan diizocianat sînt prezentate în figura 7.

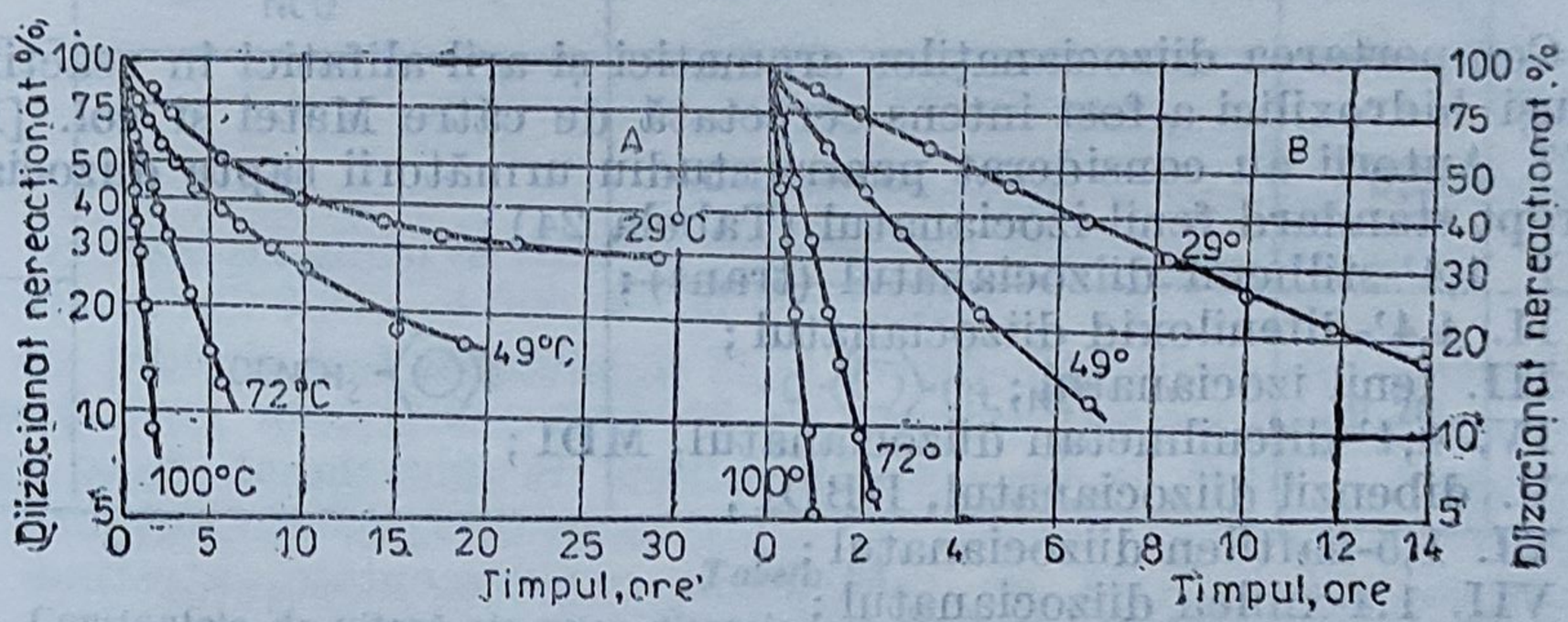


Fig. 7. — Reacția în clorbenzen a 2,4 TDI (A) și a 4,4'difenil metan diizocianatului (B) cu dietilenglicol adipat cu grupe terminale —OH și $M = 1.800$. Concentrații: 0,2 M poliester și 0,02 M izocianat.

Descreșterea vitezei de reacție în cazul TDI la 29°C după o conversie de 50 % a grupelor —NCO ilustrează reducerea reactivității în poziția 2 discutată mai sus. Creșterea temperaturii de reacție favorizează în special reacțiile mai lente, așa cum rezultă și din valorile energiilor de activare care ar trebui să reflecte, cel puțin parțial, diferențele dintre vitezele de reacție (tabela 23). Astfel, la 100°C raportul $k_2/k_1 = 2{,}65$, față de 4,72 la 72°C și 7,89 la 29°C. În cazul 4,4'-difenilmetan diizocianatului (figura 7 B) viteza de reacție s-a modificat nesemnificativ după o conversie de 50 % a grupelor —NCO, indiferent de temperatura reacției, datorită întreruperii conjugării și deci a efectelor electronice ce asigură interdependența celor două poziții substituite cu grupe —NCO.

Tabela 23

Reacţia diizocianaţilor cu dietilenglicol adiptat[a)]

Diizocianatul / k	Coeficienţii de viteză $k \times 10^4$ L/mol·sec la temperaturile (°C)						Energia de activare kJ/mol
	29	40	49	60	72	100	
m-fenilen k_1 pentru 1-NCO	1,4	1,9	2,8	4,0	—	—	31,4
k_2 pentru 3-NCO	0,7	1,0	1,5	2,3	—	—	35,2
2,4- tolilen k_1 pentru 2-NCO	0,057	—	0,18	—	0,72	3,2	52,7
k_2 pentru 4-NCO	0,45	—	1,2		3,4	8,5	38,9
4,4′ difenil metan k_t (total)	0,34	—	0,94	—	3,6	9,1	44,0
4,4′ tolidin k_t (total)	0,048	—	—	—	0,74	3,2	54,8

a) Solvent, clorbenzen; 0,2 M poliester şi 0,02 M izocianat.

Comportarea diizocianaţilor aromatici şi aril-alifatici în reacţiile cu compuşi hidroxilici a fost intens cercetată de către Matei şi col. [122—127]. Autorii au considerat pentru studiu următorii şapte diizocianaţi, iar drept standard fenil-izocianatul (Tabela 24):

I. 4,4'-stilbenil diizocianatul (trans);
II. 4,4'-difeniloxid diizocianatul;
III. fenil izocianatul;
IV. 4,4'-difenilmetan diizocianatul, MDI;
V. dibenzil diizocianatul, DBDI;
VI. 1,5-naftilen diizocianatul;
VII. 1,4-xililen diizocianatul;
VIII. 4,4'-difenileter-bis-(metil izocianatul).

Diizocianaţii V şi VIII au fost sintetizaţi pentru prima dată de către Matei şi col. [122, 123].

Reactivitatea izocianaţilor I—VIII a fost determinată faţă de *n*-butanol în benzen, la 30°C, cinetica fiind urmărită prin IR pe baza absorbţiei grupei —NCO (2 273 cm^{-1}). S-a lucrat cu un exces de *n*-butanol faţă de izocianat de 10:1 (—OH/—NCO), astfel încît constantele de viteză au fost calculate cu ecuaţia cinetică a reacţiilor de ordinul I:

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_0}{C_x}, \qquad (4-170)$$

unde C_0 şi C_x sînt concentraţiile izocianaţilor iniţiale şi la timpul t.

Din rezultatele determinărilor autorii au dedus doi factori care influenţează atît reactivitatea globală a diizocianaţilor (tabela 24) cît şi comportarea lor în timp, pe măsura desfăşurării procesului de adiţie (fig. 8 şi tabela 25).

Tabela 24

Efectele relative ale grupelor substituite asupra reactivității diizocianaților aromatici și aril alifatici față de *n*-butanol în benzen la 30°C [127].

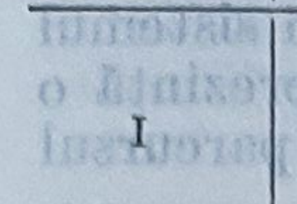
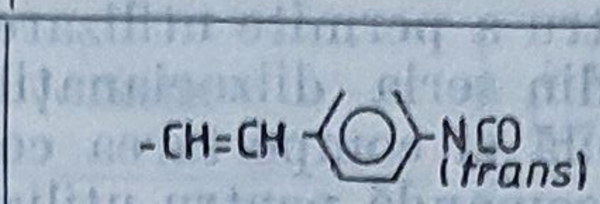
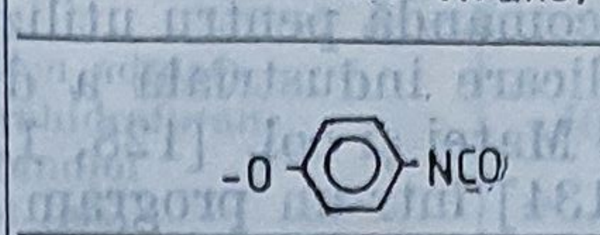
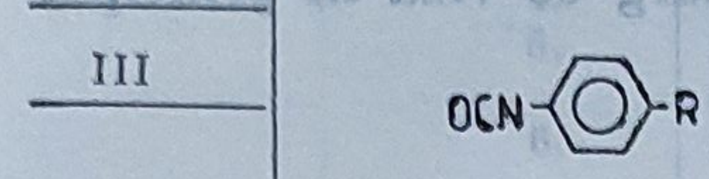
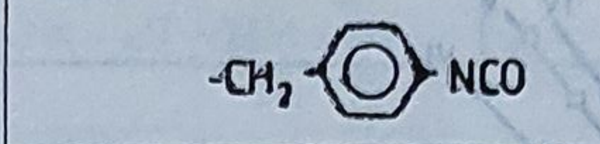
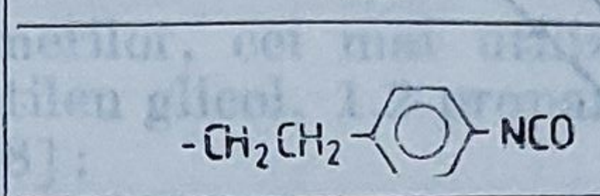
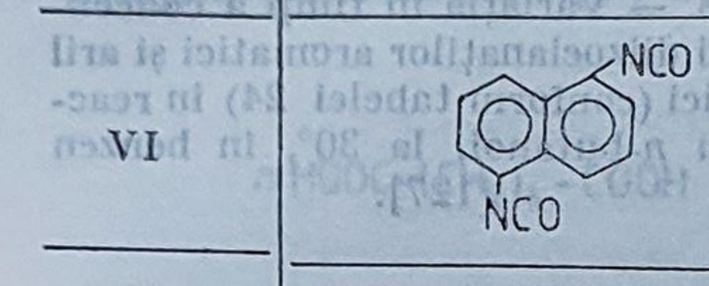
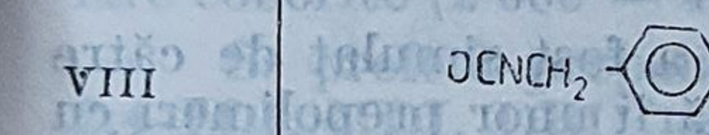
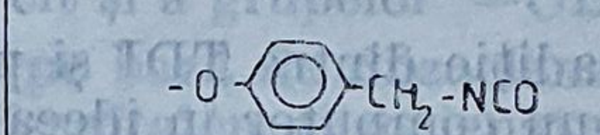
Nr. crt.	Izocianatul	Substituentul R	$k_{mediu} \times 10^4$ sec^{-1}	Reactivitatea relativă
I			5,43	1,66
II			4,22	1,29
III		— H (standard)	3,27	1,00
IV			3,21	0,98
V			2,69	0,82
VI		—	2,45	0.75
VII		$-CH_2-NCO$	0,32	0,098
VIII			0,28	0,086

Tabela 25

Constantele de viteză ale unor diizocianați aromatici și alifatici în reacție cu *n*-butanol la diferite grade de conversie[a] [127]

Nr. crt.	Diizocianatul	Gradul de conversie — $k_{mediu} \times 10^4$, sec^{-1}		
		10 % — *k*	50 % — *k*	90 % — *k*
I	4,4′-Stilbeniul (trans)	5,80	5,70	4,80
II	4,4′-difeniloxid	4,50	4,45	3,70
III	fenil izocianat*	3,35	3,30	3,16
IV	4,4′-difenil metan	3,84	3,25	2,54
V	4,4′-dibenzil	2,85	2,78	2,45
VI	1,5-naftalen	2,92	2,50	1,49
VII	1,4-xililen	0,33	0,32	0,32
VIII	4,4′-difenileter-bis-(metil izocianat)	0,28	0,28	0,28

a) în benzen la 30°C;
*) monoizocianat, compus model.

Aceşti factori sînt : a) capacitatea electrofilă a întregii molecule la care sînt ataşate grupele izocianice ce pot fi astfel activate sau dezactivate şi b) continuitatea conjugării care permite transmiterea influenţei reciproce a celor două grupe —NCO. Din acest studiu s-au desprins şi următoarele concluzii : 1) reactivitatea diizocianaţilor de tip aril-alifatic este prea scăzută pentru a permite utilizarea lor avantajoasă în sistemul fără catalizatori ; 2) din seria diizocianaţilor alifatici DBDI prezintă o reactivitate convenabilă şi comportarea cea mai uniformă pe parcursul reacţiei, ceea ce îl recomandă pentru utilizarea în practică.

Lucrările de aplicare industrială a dibenzil diizocianatului pentru elastomeri, iniţiate de Matei şi col. [128, 129] au fost finalizate de Caraculacu şi col. [130—134] într-un program mai larg ce viza în principal obţinerea de piele sintetică.

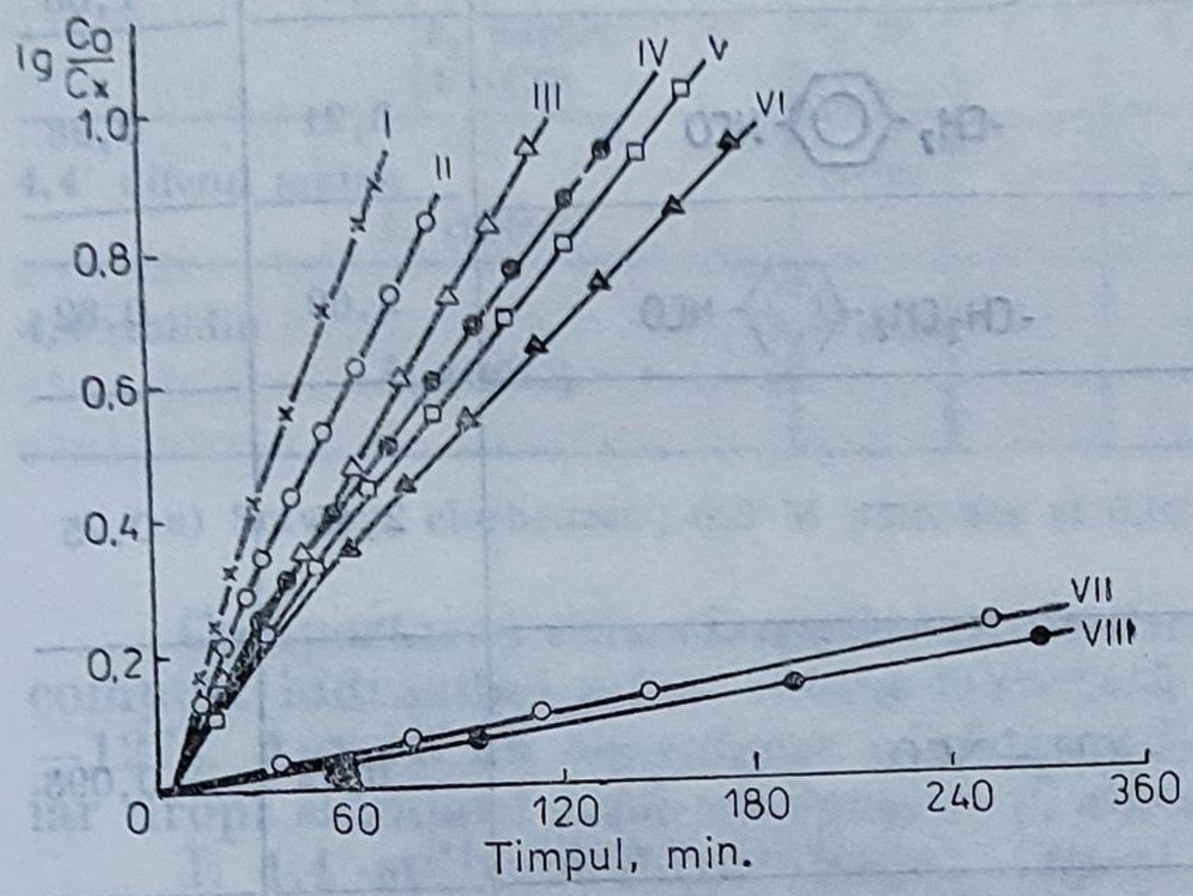


Fig. 8. — Variaţia în timp a concentraţiei diizocianaţilor aromatici şi aril alifatici (conform tabelei 24) în reacţie cu *n*-butanol, la 30°, în benzen [127].

Procesul de poliadiţie dintre TDI şi polioli a fost simulat de către Hoy şi col. [135] pe un computer în ideea formării unor prepolimeri cu grupe finale —NCO la un consum minim de diizocianat. S-au luat în considerare 12 reacţii simultane sau consecutive, datele obţinute fiind într-o bună concordanţă cu rezultatele experimentale, atestînd astfel justeţea programelor întocmite în conformitate cu comportarea teoretică a TDI faţă de alcooli.

Cooper şi col. [136] au studiat efectele structurii diferiţilor compuşi hidroxilici (cu importanţă comercială) asupra comportării acestora faţă de *p*-fenilen diizocianat la 100°C, poli(etilenadipatul) dovedindu-se cel mai reactiv (tabela 26).

Se poate obţine o gamă foarte largă de prepolimeri variind natura acidului şi glicolului din poliesteri, natura diizocianatului utilizat sau raportul grupelor —NCO şi —OH. S-a dovedit că cel mai avantajos raport este 1,5 adică, 2 molecule de macroglicol la trei molecule de diizocianat. Cînd se urmăreşte obţinerea unui prepolimer stabil, care să poată fi păstrat timp mai îndelungat, raportul molar diizocianat/poliester este cuprins între 0,7—0,9, prepolimerul are grupe hidroxilice terminale iar reticularea sa se face cu diizocianat [137]. Faza de creştere ulterioară a catenelor din prepolimerii cu grupe finale —NCO se realizează tot prin reacţii de poliadiţie cu compuşi mic-moleculari bifuncţionali ce conţin

hidrogen activ, denumiţi „alungitori de catenă", cum sînt apa, glicolii, diaminele sau amino-alcoolii.

Tabela 26

Reactivitatea unor dioli faţă de *p*-fenilen diizocianat la 100°C [136]

Nr. crt.	Diolul	$k \times 10^4$, L/mol·sec
1.	Poli(etilen adipat)	36
2.	Politetrahidrofuran	10—32
3.	1,4 butandiol	9
4.	1,4 diol (cis)	4
5.	1,5-bis (β-hidroxi etoxi) naftalen	2,5
6.	1,4 butindiol	0,6

Pentru sinteza prepolimerilor, cei mai utilizaţi poliesteri sînt cei obţinuţi din acid adipic şi etilen glicol, 1,2-propandiol, 1,4-butandiol şi 1,4-ciclohexandiol [2, 10, 138]:

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + (n+1)\,HOROH \longrightarrow HO-\left[ROC(CH_2)_4-CO\right]_n-ROH + 2n\,H_2O \quad (4-171)$$

Excesul de glicol la sinteză asigură atît obţinerea unei mase moleculare coborîte (2 000 — 4 000) cît şi a grupelor —OH terminale.

Se preferă prepolimerii pe bază de diizocianaţi aromatici cum sînt 2,4-TDI, MDI, DBDI sau 1,5-naftalen diizocianatul datorită reactivităţii lor mai mari, comparativ cu cea a diizocianaţilor alifatici şi proprietăţilor pe care le au în final poliuretanii.

Prin reactivarea prepolimerilor cu diamine se formează punţi ureice:

$$OCN-P_m-NCO + OCN-P_n-NCO + R(NH_2)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow OCN-P_m-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH-P_n-NCO \text{ etc.} \quad (4-172)$$

iar poliadiţia glicolilor conduce la apariţia de noi legături uretanice:

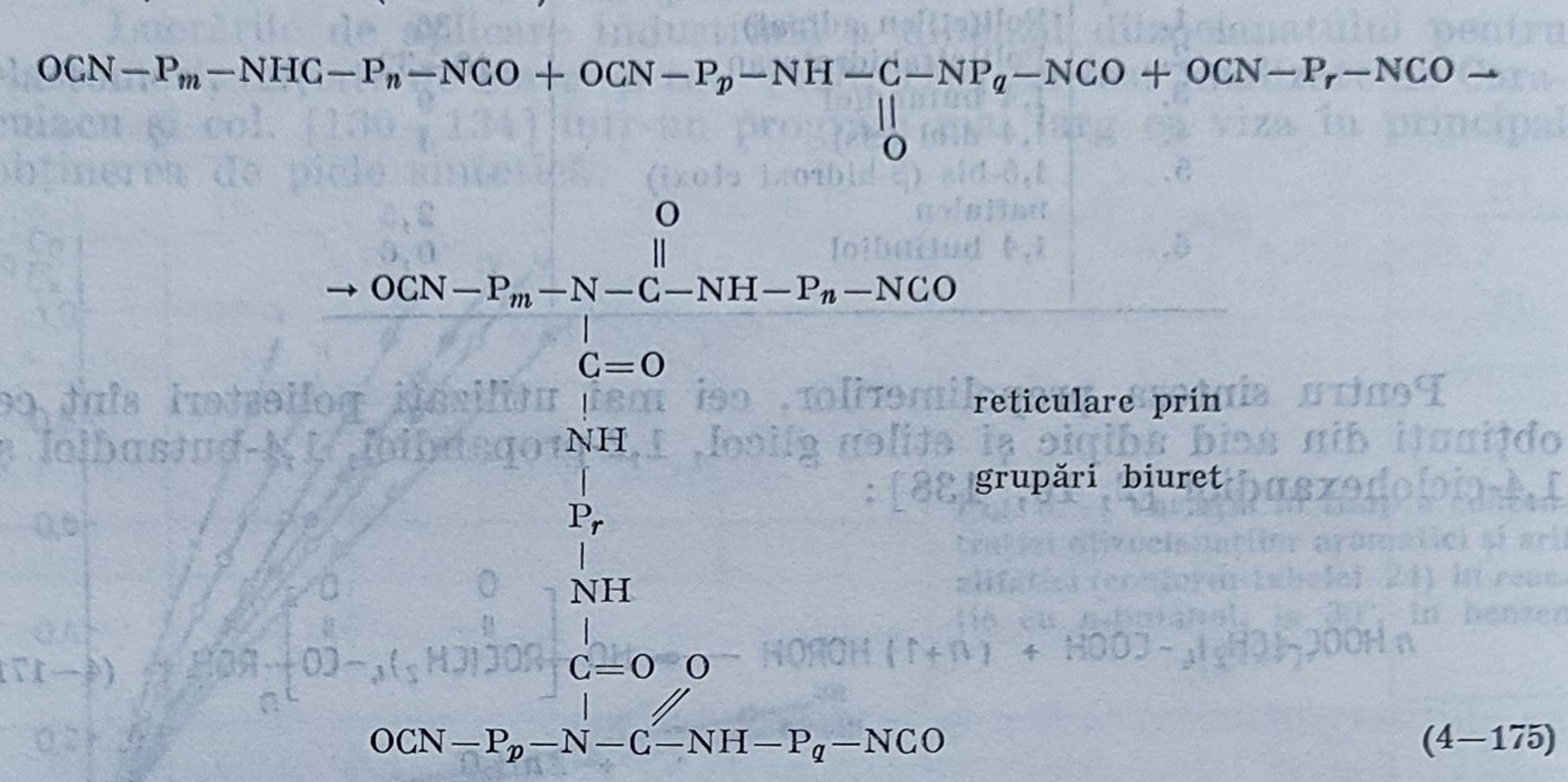
$$OCN-P_m-NCO + OCN-P_n-NCO + HO-R-OH \rightarrow$$
$$\rightarrow OCN-P_m-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-R-O\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-P_n-NCO \text{ etc.} \quad (4-173)$$

În prezenţa apei are loc o policondensare:

$$OCN-P_m-NCO + OCN-P_n-NCO + H_2O \rightarrow OCN-P_mNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-P_n-NCO + CO_2 \quad (4-174)$$

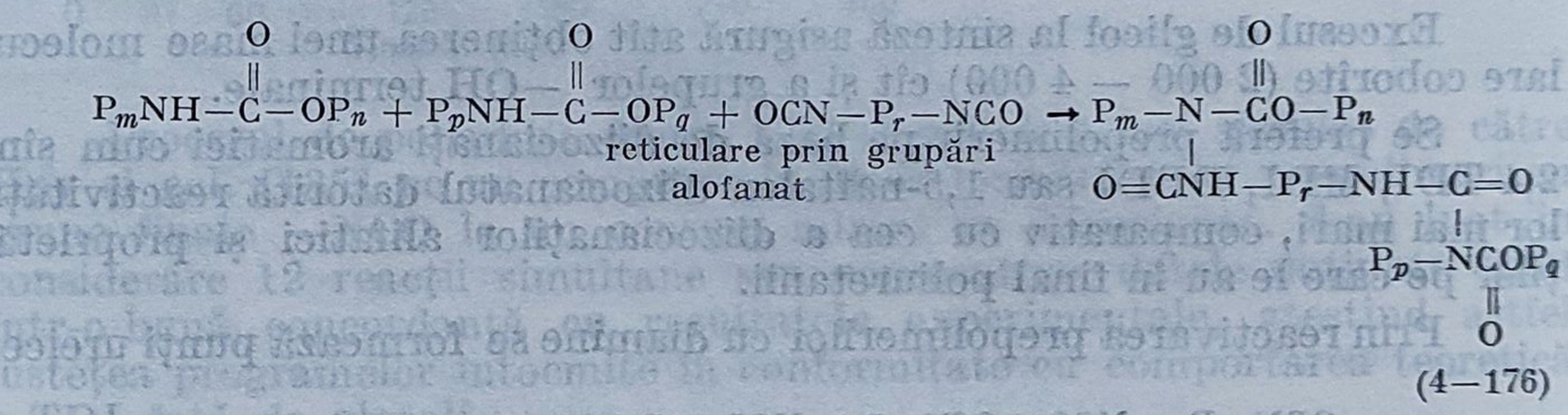
În această treaptă de reacţie lungimea catenei creşte considerabil şi controlat, în special în funcţie de raportul molecular dintre prepolimer şi alungitorul de catenă. Final, în toate cazurile, se obţin catene de „macroizocianaţi" liniari, care sînt supuse procesului de reticulare în ultima fază.

Reticularea sau „vulcanizarea" se realizează la temperaturi mai ridicate, peste 100°C, şi într-un timp mai îndelungat, fie prin reacţia de poliadiţie a grupelor izocianice terminale ale catenelor de macrodiizocianaţi cu atomii de hidrogen mobil din grupările ureice formate în ec. (4—172) sau ec. (4—174):



(4—175)

sau uretanice (ec. (4—173))



(4—176)

fie prin adăugarea unui compus trifuncţional, ca, de exemplu trimetilol propanul. Vitezele relative ale reacţiilor de alungire a lanţurilor (4—172)—(4—174) şi de reticulare a catenelor (4—175) şi (4—176) sînt parţial dependente de natura diizocianatului, după cum reiese şi din datele tabelei 27.

De exemplu, comparativ cu 2,4-TDI, 1,5-naftilen diizocianatul reacţionează mai lent cu grupele —OH în reacţiile de alungire şi mai rapid cu grupele aminice sau uretanice la reticulare. De un real interes practic este şi faptul că 1,6-hexametilen diizocianatul este puţin reactiv faţă de grupele aminice şi uretanice, fiind în consecinţă un agent de reticulare slab.

Vitezele relative ale reacţiilor prezentate în tabela 27; pentru un izocianat dat se pot modifica în mod semnificativ prin adăugarea în sistem a catalizatorilor (tabela 28) [86].

Tabela 27

Reacţia diizocianaţilor cu derivaţi ce conţin atomi de hidrogen activ [136]

Nr. crt.	Diizocianatul / $k \times 10^4$ (L/mol·sec) / E_a(kJ/mol)		Grupele reactive cu H activ				
			Hidroxil[a]	Apă	Uree[b]	Amină[c]	Uretan[d]
1.	*p*-fenilen diizocianatul	k	36	7,8	13	17	1,8
		E_a	46	72,2	62,8	33,1	
2.	2-clor-1,4 fenilen diizocianatul	k	38	3,6	13	23	
		E_a	31,4	26,8	62,8	14,2	
3.	2,4 TDI	k	21	5,8	2,2	36	0,7
		E_a	33,1	41,9	71,2	39,8	
4.	2,6 TDI	k	7,4	4,2	6,3	6,9	
		E_a	41,9	100	49,4	37,7	
5.	1,5 naftalen diizocianatul	k	4	0,7	8,7	7,1	0,6[e]
		E_a	50,2	32,2	54,4	50,2	
6.	hexametilen diizocianatul	k	8,3	0,5	1,1	2,4	2×10^{-5}
		E_a	46	38,5	71,2	71,2	

a) poli (etilen adipat)
b) difenilureea
c) 3,3′-diclor benzidină
d) *p*-fenilen dibutil uretan la 130°C
e) la 100°C

Datele tabelei 28 arată că în procesele necatalizate atît grupele —OH din alcool şi apă cît şi cele aminice vor reacţiona cu viteze similare, dar în prezenţa acetatului de dibutil staniu, raportul acestora devine circa 50 :8 :1.

Tabela 28

Efectul catalizatorilor asupra reactivităţii compuşilor cu hidrogen activ faţă de fenilizocianat în dioxan la 70°C [86]

Nr. crt.	Catalizator[a]	Reactivitatea relativă		
		n-butanol	Apă	Difeniluree
1.	Reacţie necatalizată	1 (standard)	1,1	2,2
2.	*N*-metilen morfolină	40	25	10
3.	T E A	86	47	4
4.	N,N,N′, N′-tetra metil-1,3-butandiamină	260	100	12
5.	T E D A	1 200	380	90
6.	Acetat de tributil staniu	80 000	14 000	8 000
7.	Acetat de dibutil staniu	600 000	100 000	12 000

a) 10 moli %

Efectul temperaturii asupra reacţiilor *p*-fenilen diizocianatului cu derivaţii model ce conţin atomi de hidrogen labili, consideraţi în tabela 27, este ilustrat de fig. 9. Se poate observa astfel că la temperaturi ridicate, peste 130°C, ordinea reactivităţilor se modifică, dar în acest regim termic devin foarte active reacţiile secundare.

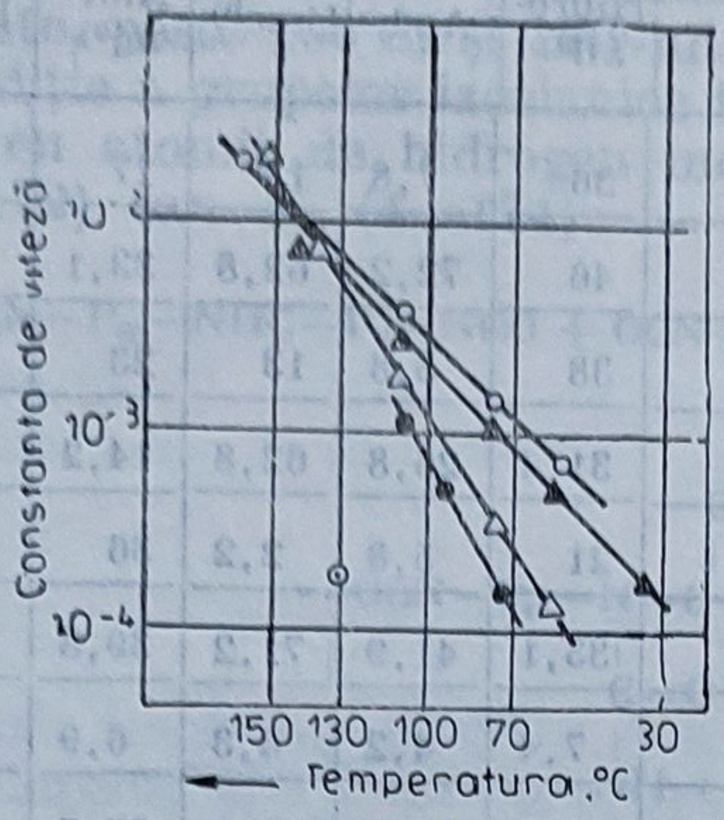


Fig. 9.—Efectul temperaturii asupra reactivităţii *p*-fenilen diizocianatului cu: (○) poli(etilen adipat); (●) apă; (△) uree; (▲)3,3′diclor benzidină; (⊙) 1,4 fenilen dibutil uretan [136].

Pentru a pune în evidenţă consumul reactanţilor în procesele secundare trebuie avute în vedere atît dispariţia în timp a grupelor —NCO cît şi formarea grupelor uretanice, în special cînd în sistem sînt prezenţi catalizatori. Blagonravova şi col. [139] au observat, de exemplu, prin urmărirea în IR a grupelor —NCO, —OH şi —NH—, că în reacţia 2,4-TDI/bis(2-hidroxietil adipat), catalizată de acetat de sodiu, grupele izocianice au dispărut cu o viteză mai mare decît cea de formare a celor uretanice, datorită probabil trimerizărilor (ec. (4—130)). Prin înlocuirea CH_3COONa cu naftenat de cobalt, cele două viteze au fost aproximativ egale.

O situaţie oarecum similară fusese semnalată anterior la reacţia diizocianaţilor cu nitroglicoli catalizată de acetilacetonaţi [140], în care viteza de homoadiţie a izocianaţilor a descrescut pentru diferiţi catalizatori astfel:

$$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{3+} > V^{2+} > Fe^{3+}.$$

În prezenţa acetil acetonatului feric formarea uretanului a fost rapidă, iar practic homoadiţiile au lipsit.

Completa dispariţie a grupelor —NCO în ultimele faze ale procesului de reticulare a fost observată doar în cazul utilizării compuşilor hidroxilici trifuncţionali (fig. 10). Crescînd funcţionalitatea reactanţilor, chiar în prezenţa catalizatorilor specifici şi la temperatură ridicată (100°C), timp îndelungat (4 ore), nu s-a obţinut o cifră de consum a grupelor izocianice mai mare de 95% [141].

Sebenik şi col. [142, 143] au urmărit cinetica formării grupelor biuret şi alofanat în poliuretani prin rezonanţa magnetică nucleară a ^{13}C (^{13}C RMN). Etilen glicolul, EG, 1,2-propilen glicolul, PG sau dietilen glicolul, DEG, s-au amestecat cu fenil izocianat sau MDI la 20°C în raportul molar —OH/—NCO— 1/2 şi 1/4 şi după 2 ore temperatura a

fost ridicată la 130°C. Autorii au plecat de la următoarele considerente [144]:

— acidul carbamic, format în reacţia dintre apă şi izocianat (I) este instabil şi se descompune în amină şi CO_2;

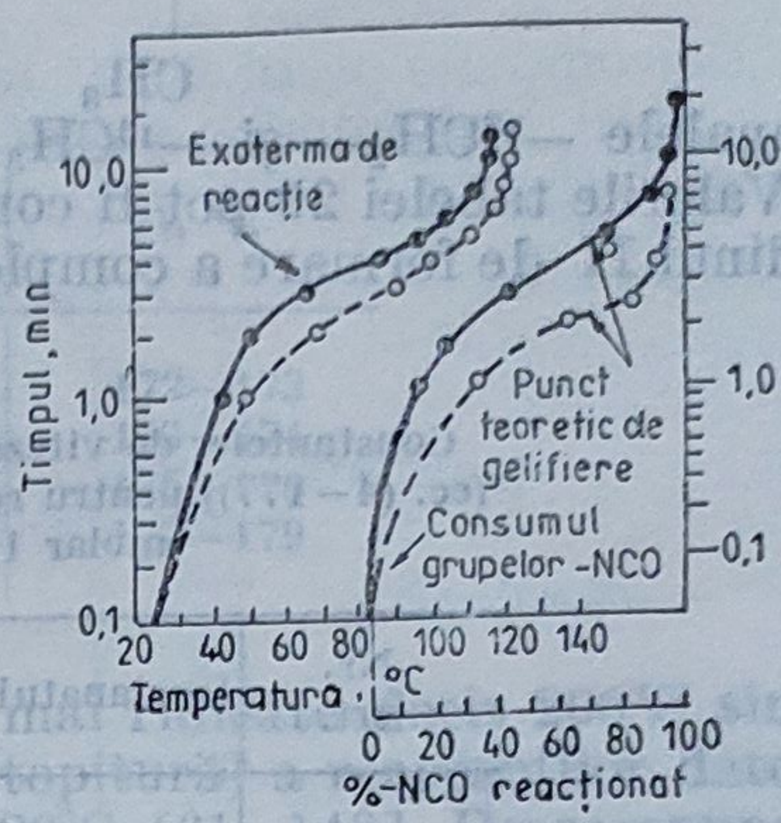


Fig. 10. — Gradul de consum al grupelor —NCO din 2,4 TDI la titrarea cu compuşi trifuncţionali polihidroxilici: (—) 0,5 % catalizator; (. . .) 1 % catalizator [141].

— amina reacţionează cu grupele I pentru a genera ureea substituită (conform ecuaţiei (4—172), k_1) care, ulterior, cu grupele I, reticulează prin punţi biuret (cf. ec. (4—175), k_2);
— aceste reacţii au loc şi la temperatura obişnuită, în timp ce la 120—140°C reticularea se realizează prin grupări alofanat (cf. ec. (4—176), k_3).

Constantele de viteză (tabela 29) s-au calculat pe baza grupelor —NHCOO— utilizînd ecuaţia:

$$\frac{dU}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)\,[U]\,[I], \qquad (4—177)$$

unde [U] reprezintă concentraţia grupelor uretan. La 20°C k_1, $k_2 \gg k_3$ şi după 2 ore în spectrele ^{13}C RMN s-au observat numai grupările uretanice. La 130°C, în circa 6 ore, au reacţionat 50 % din grupele uretanice (fig. 11).

Pentru determinarea grupelor alofanat, —R—NH—CO—N(R)—COOR—, şi biuret, —R—NH—CO—N(R)—CO—NH—R—, unde R

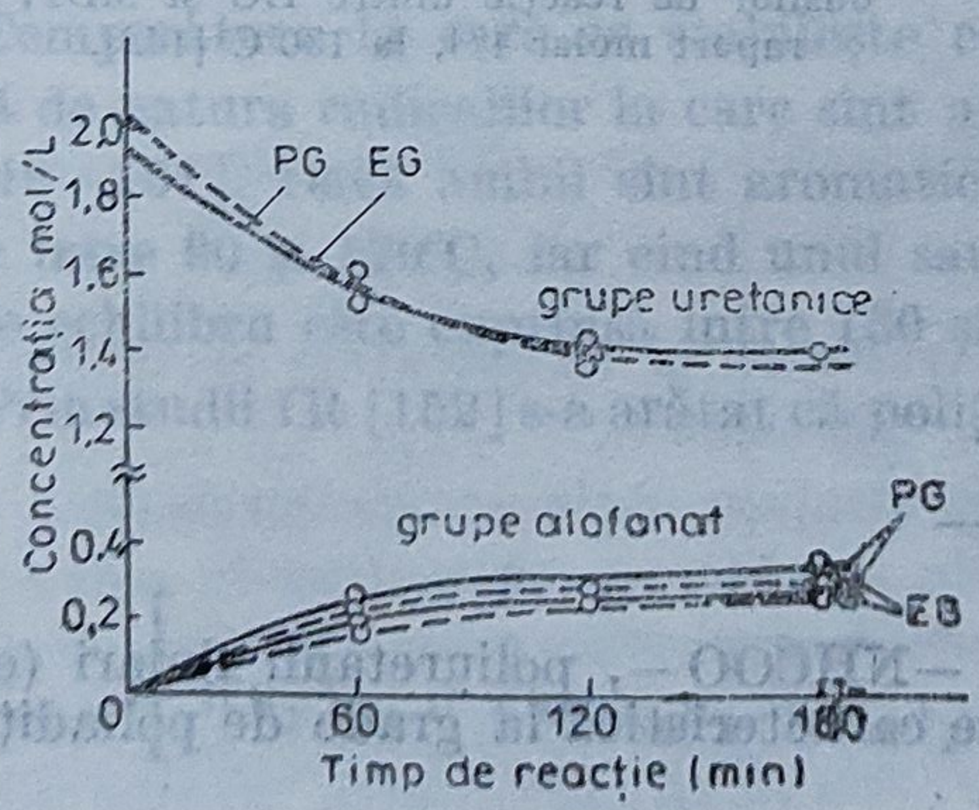
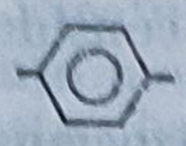


Fig. 11. — Reacţia MDI cu EG sau PG la 130°C [142].

este  , , s-au utilizat semnalele $-^{13}CO-$ în regiunea 150—156 ppm a spectrelor, semnalele $-^{13}CHO-$ și $-^{13}CH_2O-$ în domeniul 60—73 ppm

$$-^{13}CH(CH_3)-$$

și semnalele $-^{13}CH_2-$ și $-^{13}CH_3-$ între 15 și 20 ppm [145, 146].

Valorile tabelei 29 pot fi considerate drept constante pentru reacția de ordinul II de formare a complexului izocianat/diol.

Tabela 29

Constantele de viteză determinate prin ^{13}C RMN (ec. (4—177)) pentru reacția izocianat/alcool, raport molar 1/4, la 130° [142]

Nr. crt.	Izocianatul[a)]	Alcoolul	$k \times 10^5$ L/mol·sec
1.	F I	E G	6,9
2.	F I	P G	5,1
3.	M D I	E G	4,1
4.	M D I	P E	4,1

[a)] F I = fenil izocianat
M D I = 4,4′-difenil metan diizocianat

Datorită separărilor nete ale semnalelor alofanat și biuret, autorii [142] consideră ^{13}C RMN drept o tehnică ideală pentru studiul reacțiilor de obținere a poliuretanilor.

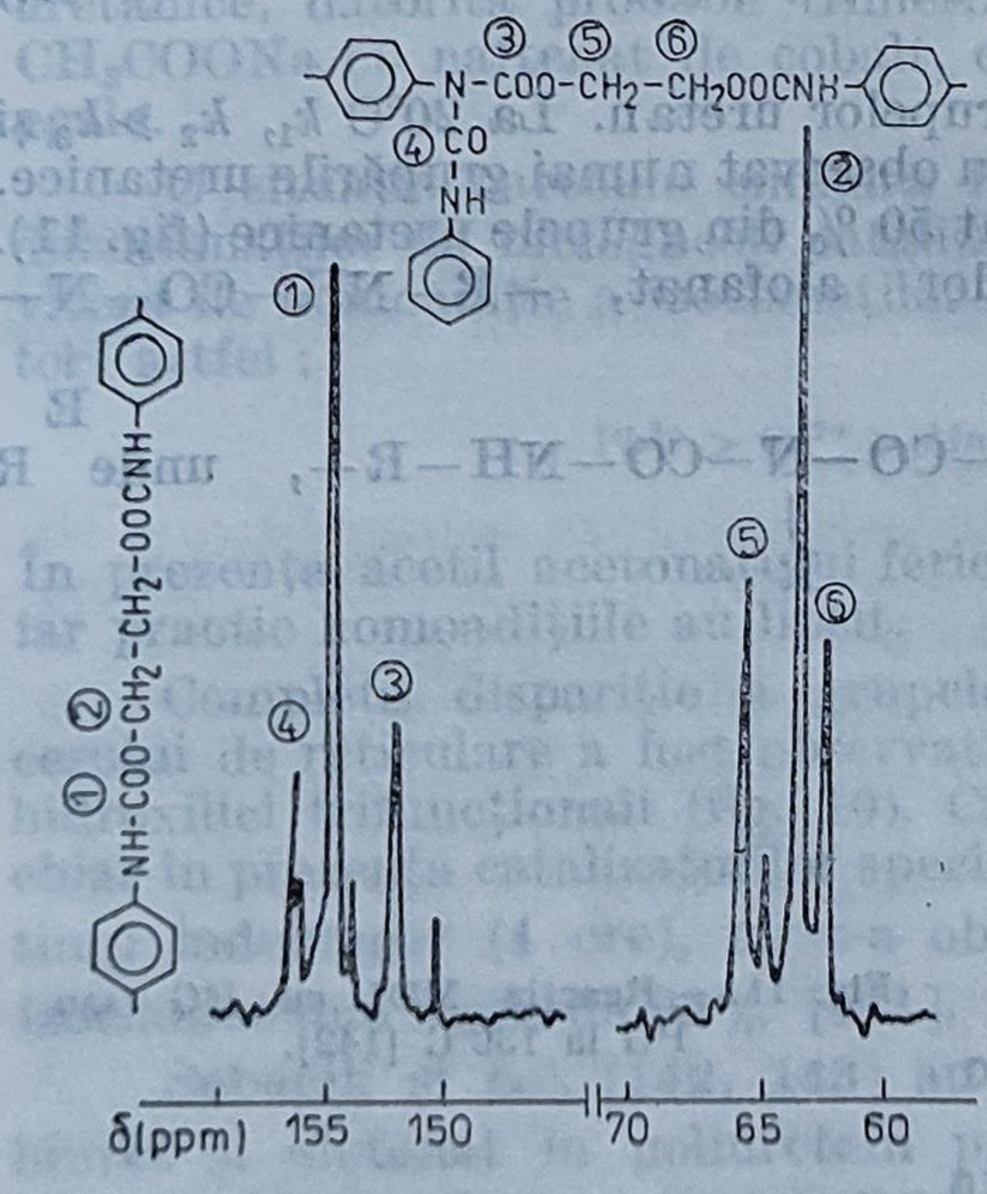


Fig. 12. — Spectrele ^{13}C RMN ale produșilor de reacție dintre EG și MDI; raport molar 1/4, la 130°C [142].

Datorită polarității grupelor —NHCOO—, poliuretanii liniari (ec. (4—10)) ating temperatura de topire caracteristică la grade de poliadiție relativ coborîte (tabela 30).

Tabela 30

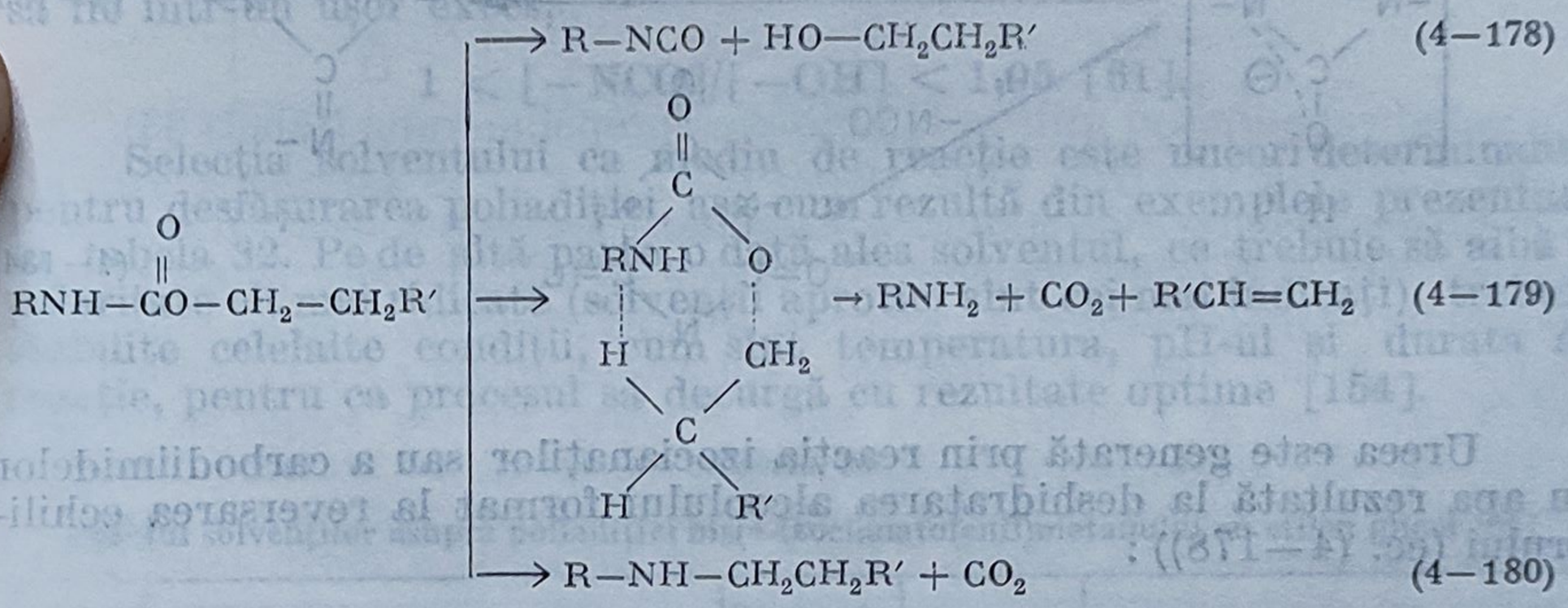
Temperatura de topire a oligomerilor

$$-\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH(CH_2)_6NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_4O\right]_{\overline{n}}$$

funcţie de gradul de poliadiţie [147]

n	T_t, °C	n	T_t, °C
1.	103—104	5.	172—173
2.	141—142	6.	173—174
3.	162—163	7.	175—176
4.	169—170	8.	177—179

Poliuretanii cu temperaturi de topire mai ridicate decît 200°C sînt dificil de preparat prin poliadiţia în masă (topitură) a reactanţilor datorită instabilităţii legăturii uretanice peste 220°C [61, 148]. Descompunerea termică a uretanilor constă în trei tipuri principale de reacţie [53]: disocierea în reactanţii iniţiali, respectiv alcool şi izocianat (ec. (4—178)), fragmentarea într-o amină primară, dioxid de carbon şi o olefină (ec. (4—179)) şi disocierea într-o amină secundară şi dioxid de carbon (ec. (4—180)):

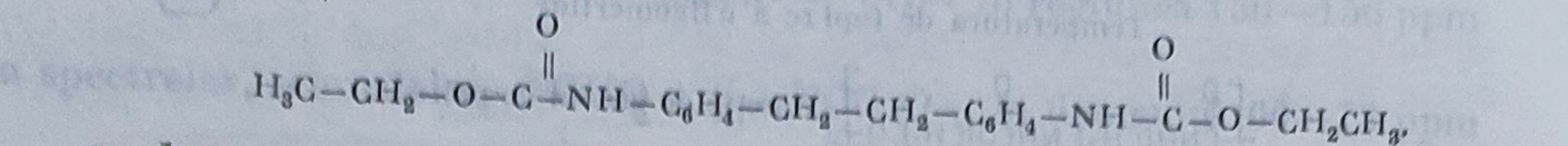


Temperatura la care se stabileşte echilibrul reacţiei (4—178) este dictată de natura radicalilor la care sînt ataşate grupele —NCO şi —OH [53, 149—151]. Dacă ambii sînt aromatici, disocierea grupării uretanice are loc între 90 şi 120°C, iar cînd unul sau ambii sînt alifatici, temperatura de echilibru este cuprinsă între 150 şi 200°C.

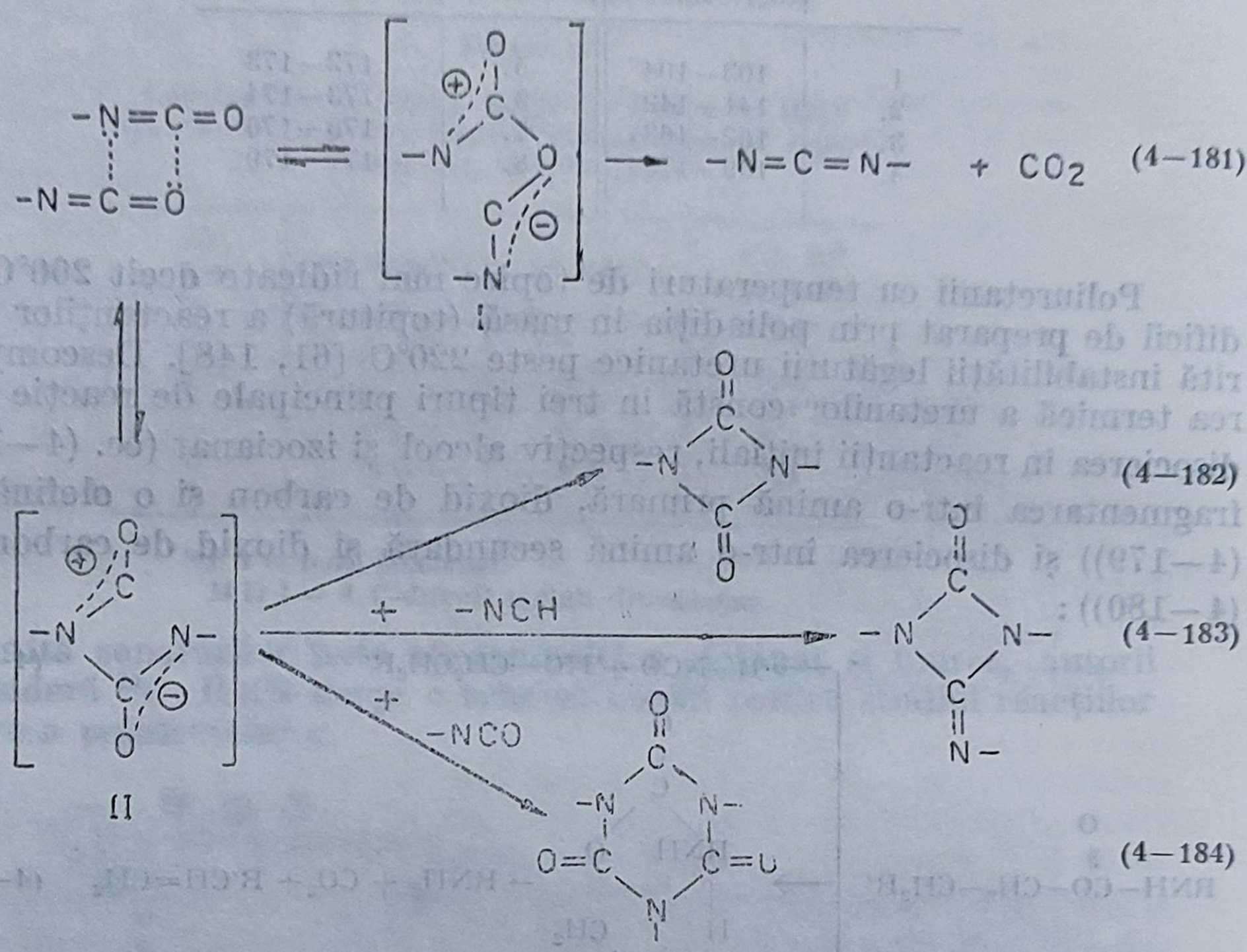
Prin studii IR [152] s-a arătat că poli(tetrametilen-dibenzil uretanul),

$$\left[\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH-C_6H_4-(CH_2)_2-C_6H_4NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O(CH_2)_4-O\right]_n,$$

la fel ca uretanul asociat drept substanţă model, p,p'-dietildiuretanul de dibenzil,



se descompune peste 200°C în carbodiimide (ec. (4—181), uretidone (ec. (4—182)), uretonimine (ec. (4—183)), izocianuraţi (ec. (4—184)), derivaţi de uree (ec. (4—185)) şi dioxid de carbon :



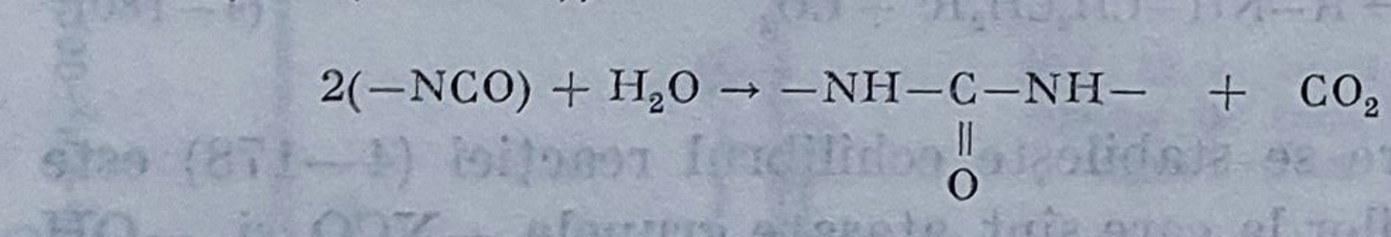
(4—181)

(4—182)

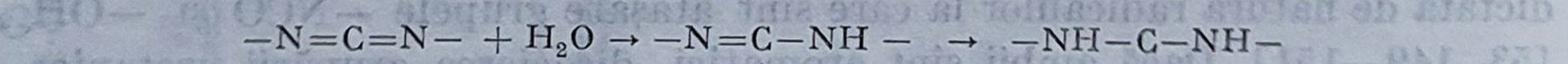
(4—183)

(4—184)

Ureea este generată prin reacţia izocianaţilor sau a carbodiimidelor cu apa rezultată la deshidratarea alcoolului format la reversarea echilibrului (ec. (4—178)) :



(4—185)



(4—186)

Apariţia zwitterionului I este favorizată la temperaturi peste 250°C iar zwitterionul II este format între 200—250°C.

În general aceste reacţii ce însoţesc obţinerea poliuretanilor liniari în topitură pot fi suprimate prin conducerea poliadiţiei în solvenţi. În tabela 31 se prezintă temperaturile de topire ale unor poliuretani sintetizaţi la 115°C într-un amestec 50/50 de DMSO şi metil izobutilcetonă (MIBC). Din valorile tabelate se observă că majoritatea acestor polimeri

nu se puteau propaga fără descompunere în absența solvenților deoarece, cu excepția celor obținuți din 2,4 TDI și *m*-fenilen diizocianat, $T_t > 200°C$.

Tabela 31

Temperaturile de topire ale unor poliuretani sintetizați din diizocianați aromatici și etilen glicol [61]

Nr. crt.	Diizocianatul	T_t, °C
1.	2,4-TDI	180
2.	*m*-fenilen	185
3.	4,4′-difenil izopropiliden	210
4.	4,4′-difenil sulfona	224
5.	M D I	255
6.	3,3′-dimetil-4,4′bifenilen	260
7.	4,4′-difenileter	270
8.	1,5-naftilen	304
9.	*p*-fenilen	340 (desc.)
10.	bifenilen	388

Singurele procese nedorite, care au loc chiar și în aceste condiții relativ blînde de sinteză, constau în formarea ciclo-oligomerilor (ec. (4—129) și ec. (4—130)), dar acești produși secundari de reacție rămîn în soluție după precipitarea poliuretanului [4, 153]. Din acest motiv, pentru obținerea unor mase moleculare cît mai mari, se recomandă ca diizocianatul să fie într-un ușor exces,

$$1 < [-NCO]/[-OH] < 1{,}05 \quad [61].$$

Selecția solventului ca mediu de reacție este uneori determinantă pentru desfășurarea poliadiției, așa cum rezultă din exemplele prezentate în tabela 32. Pe de altă parte, o dată ales solventul, ce trebuie să aibă o polaritate cît mai ridicată (solvenții aprotici sînt cei mai indicați), trebuie stabilite celelalte condiții, cum sînt temperatura, pH-ul și durata de reacție, pentru ca procesul să decurgă cu rezultate optime [154].

Tabela 32

Efectul solvenților asupra poliadiției bis(4-izocianatofenil)metanului cu etilen glicol [61]

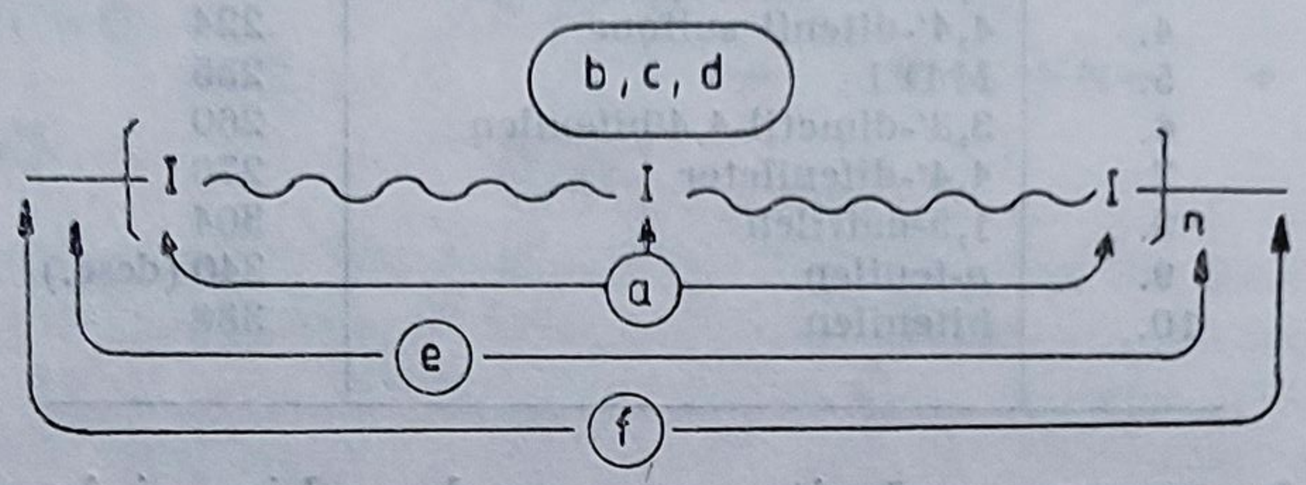
Nr. crt.	Solventul	Conversia %	η_{in}	Solubilitatea poliuretanului
1.	Xilen	33	0,06	Precipită imediat
2.	Percloretilenă	62	0,12	Precipită imediat
3.	Clor benzen	100	0,17	Precipită imediat
4.	Metil izobutil cetonă	88	0,27	Precipită imediat
5.	Tetraclor etan	100	0,36	Precipită încet
6.	Nitrobenzen	81	0,35	Precipită după 30 min.
7.	DMSO	98	0,69	Solubil
8.	Tetrametilen sulfonă	100	0,76	Solubil
9.	DMSO/MIBC, 50/50	100	1,05	Solubil

Solventul utilizat la poliadiție este de asemenea determinant pentru proprietățile filmelor de poliuretan liniar ce se obțin prin precipitare în apă (piele sintetică), caracteristicile fizico-mecanice ale acestora fiind dic-

tate atît de omogenitatea și mărimea porilor realizați prin acest proces cît și de structura supramoleculară a polimerului [155].

Catenele poliuretanilor sînt practic constituite dintr-o înlănțuire de segmente flexibile (restul poliesteric) și segmente rigide (restul uretanic) ceea ce conferă polimerului proprietăți fizico-mecanice caracteristice elastomerilor.

Modificarea acestor proprietăți (tranzițiile de faze, modulul de elasticitate, adsorbția apei etc.) se poate face ușor, direct din sinteză, prin: a) alegerea tipului de izocianat, b) de diol, c) masa moleculară a acestuia, d) raportul —NCO/—OH, e) organizarea structurală a prepolimerului, f) tipul alungitorului de catenă, g) condițiile de reacție. Aceste modificări sînt ilustrate în schița A [54]:



Schița A

De exemplu indicii fizico-mecanici ai poliuretanilor liniari sintetizați pe bază de DBDI, destinați fabricării de piele sintetică, se înrăutățesc destul de brusc odată cu micșorarea raportului $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-/-CH_2-$ din poliglicol adipatul utilizat la obținerea prepolimerului (tabela 33).

Tabela 33

Modificarea indicilor fizico-mecanici ai elastomerilor poliuretanici sintetizați în DMF din 4,4′-dibenzil diizocianat, etilen glicol și poliglicol adipat în funcție de raportul grupelor $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O/-CH_2-$ din poliester diol,

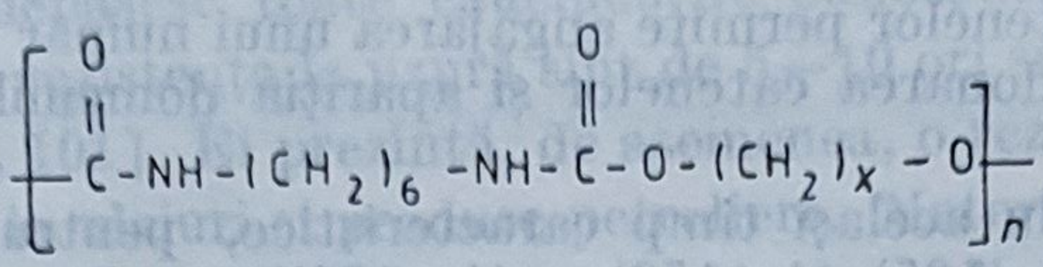
$$HO-(CH_2)_x\left[O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_x\right]_n OH \qquad [156]$$

Nr. crt.	Poliester diolul	x	$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-/-CH_2-$ $\times 10^2$	Rezistența la sfîșiere daN/mm²	Rezistența la compresiune daN/cm²	Permeabilitate la vapori de apă mg/24 h
1.	Polietilen adipat	2	16,67	0,300	200	600
2.	Polipropilen adipat	3	14,38	0,272	185	600
3.	Polibutilen adipat	4	12,50	0,162	160	580
4.	Polihexametilen adipat	6	10,00	0,088	40	420

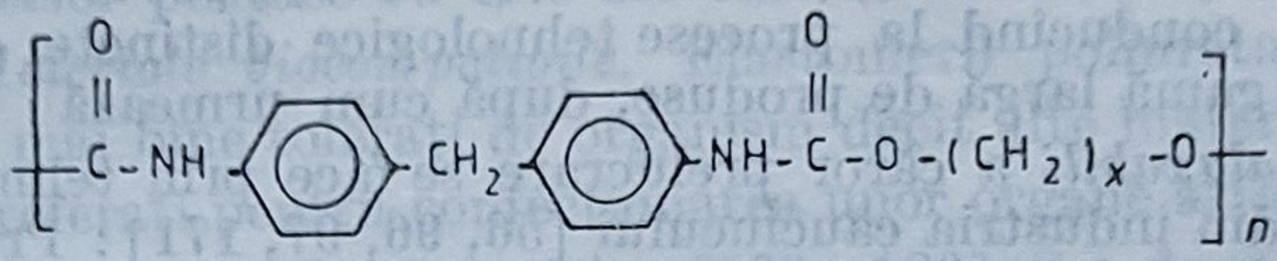
Pentru același tip de poliuretan s-a constatat de asemenea că proprietățile elastomerului liniar se schimbă funcție de structura alungitorului de catenă (etilen glicol, EG, 1,4-butan diol, BG, dietilen glicol,

DEG sau neopentil glicol, NPG) [157, 158]. Astfel creşterea concentraţiei structurilor de NPG şi DEG în lanţul macromolecular, în raport cu EG şi BG, conduce la scăderea rezistenţei la rupere, a modulului de elasticitate, a alungirii remanente şi la creşterea alungirii la rupere. De asemenea, sorbţia vaporilor de DMF este mai mare la poliuretanii care conţin NPG şi DEG în concentraţii mari, pe cînd sorbţia de vapori de apă este direct proporţională cu concentraţia de structuri de EG şi BG [157].

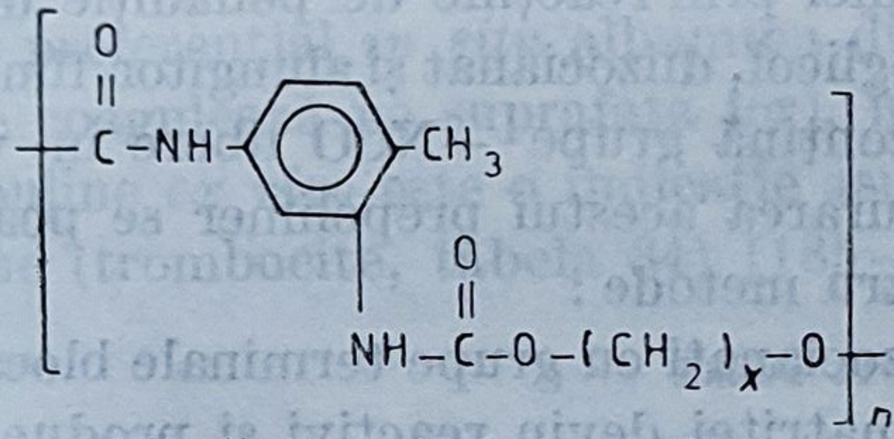
Relaţia structură/proprietăţi în poliuretanii liniari a fost intensiv studiată de MacKnight şi col. [159—163] pentru următoarele tipuri de polimeri :



seria H



seria DP



seria 4M

în care x variază de la 2 la 10. Primele două serii sînt parţial cristaline iar seria 4 M este integral amorfă. S-a stabilit că temperatura de vitrifiere (T_v) şi temperatura de topire (T_t) pentru seria H şi DP descresc monoton pentru valori superioare ale lui x, în timp ce pentru ultima serie de polimeri nu s-a putut determina o legitate a variaţiei lui T_v. Temperaturile de topire pentru primele două serii (seria 4 M nu are T_t fiind amorfă) prezintă o alternanţă, poliuretanii cu x par avînd T_t mai ridicat. O tranziţie suplimentară s-a observat în seria H între T_v şi T_t care s-a identificat drept o tranziţie de ordinul I cristal-cristal, similară cu tranziţia $2 \rightarrow \gamma$ de la poliamide [161, 162]. Din dependenţa faţă de temperatură a intensităţilor benzilor de vibraţie IR a grupei NH, s-a constatat că în poliuretanii aromatici DP şi 4 M, legăturile de hidrogen dintre grupele —NH— şi —C—O— se instalează sub T_v între circa 75 % dintre
‖
O
grupe, în timp ce, în seria alifatică H, macromoleculele în stare vitroasă au grupele NH angajate practic 100% în acest tip de legătură [163]. În stare cristalină însă, în primele două serii, toate grupele NH participă la legături de hidrogen, indiferent de valoarea lui x.

Studii similare au subliniat ulterior influenţa legăturilor de hidrogen asupra proprietăţilor elastomerilor poliuretanici liniari [164—168],
O
‖
arătîndu-se, de exemplu, că la concentraţii mari de grupe —NH—C—O—

în catenă polimerii se comportă ca și cum ar fi vulcanizați [168]. La aceste legături de hidrogen se adaugă și alte forțe intermoleculare, generate de prezența în catena poliuretanică a unor grupe polare variate, diferite, ca natură și energie, de tipul forțelor van der Waals, de dipolmoment sau polarizare [53, 169, 170].

În funcție de structura sa, fiecare diizocianat conduce la rezultatele cele mai bune cu un anumit tip de alungitor de catenă. Cele mai cunoscute perechi în acest sens sînt : 1,5-naftalen diizocianat/1,4-butan diol, MDI/1,4-fenilen-bis-(β-hidroxietil eter) și TDI (2,4 și 2,6)/diamine clorurate. Existența acestor perechi „ideale" de diizocianat/alungitor își găsește explicația în structura poliuretanului obținut, optime fiind acele perechi în care aranjarea spațială a catenelor permite angajarea unui număr maxim de legături de hidrogen, ordonarea catenelor și apariția domeniilor cristaline.

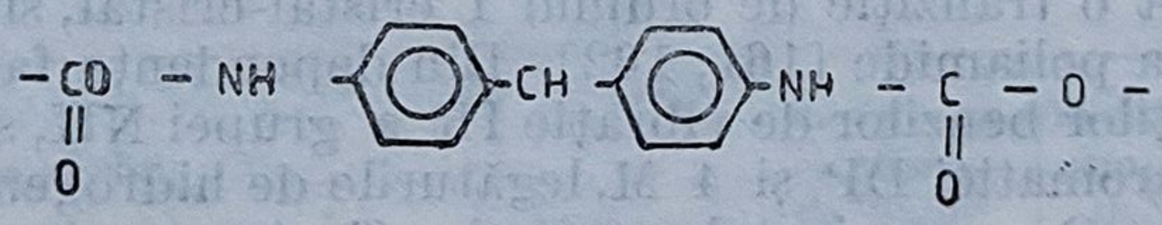
Treptele generale, și în același timp caracteristice, pentru sinteza tuturor poliuretanilor (ec. (4—165), (4—172) — (4—176)), pot fi combinate în diferite moduri, conducînd la procese tehnologice distincte care se finalizează printr-o gamă largă de produse, după cum urmează :

Elastomerii malaxabili a căror prelucrare se face prin tehnicile și pe utilajele clasice din industria cauciucului [56, 96, 97, 171] : Procedeul constă în prepararea unui prepolimer prin reacțiile de poliadiție deschise, rapoartele moleculare între macroglicol, diizocianat și alungitor fiind astfel alese încît prepolimerul să nu conțină grupe —NCO libere în vederea stabilității la depozitare. Structurarea acestui prepolimer se poate realiza prin una din următoarele patru metode :

— înglobarea pe valț de diizocianați cu grupe terminale blocate sau dimerizați, care la temperatura matriței devin reactivi și produc reticularea prin grupele uretanice sau ureice de pe catenă ;

— utilizarea la sinteza prepolimerului a unor poliesteri nesaturați care permit reticularea prin punți de sulf și utilizarea acceleratorilor de vulcanizare ;

— reticularea cu peroxizi organici, în special în cazul prepolimerilor pe bază de TDI cînd apar radicalii de difenil metil :



— reticularea prin punți uretanice a grupelor amidice din poliesteramidele utilizate la sinteza prepolimerului ca urmare a reacției cu aldehida formică.

Elastomerii de turnare ce se realizează prin amestecarea prepolimerilor cu grupe —NCO libere cu alungitori de catenă direct în matriță, într-un regim termic controlat [97—99, 102, 172].

Elastomeri termoplastici ce pot fi prelucrați prin tehnicile utilizate pentru materialele termoplastice (de ex. extrudere) [173—177]. Acești elastomeri au catene liniare sau posedă o structură ușor reticulată prin

punți termolabile de tip alofanat. Termoplasticitatea se datorează scindării la cald a acestor punți și refacerii lor după răcire.

Sinteza în trepte a elastomerilor poliuretanici permite realizarea unor repartiții controlate și regulate a legăturilor transversale. Structura uniformă conferă poliuretanilor proprietăți cu totul remarcabile, o gamă de elasticități, flexibilități și durități de la produse înalt-elastice și moi (5—45 unități de duritate Shore), la materiale dure și foarte dure (50—100 și peste 100 unități Shore) [56, 96, 97—99, 171, 178]. Elastomerii poliuretanici depășesc toate cauciucurile cunoscute prin rezistența la sfîșiere, iar prin rezistența la uzură sînt de 5—10 ori superiori cauciucului natural [53, 99, 101]. Ei prezintă, de asemenea, o rezistență neobișnuită la îmbătrînire, la uleiuri și produse petroliere. Materialele dure îmbină proprietățile maselor plastice cu cele ale elastomerilor [53, 56, 169].

Materiale biocompatibile. Elastomerii poliuretanici s-au dovedit a fi mult mai bine tolerați de organism decît alte materiale, fiind în consecință preferați pentru confecționarea unor organe artificiale, de la proteze osoase pînă la capilare sanguine [179—186]. S-a dovedit că polimerii care adsorb preferențial *in situ* albumina din sînge sînt *in vivo* trombogenici (sîngele coagulează pe suprafața lor), în timp ce adsorbția preferențială de globuline *ex vivo* este o indicație asupra aderenței reduse de plachete sanguine (trombocite, tabela 34) [185—188].

Tabela 34

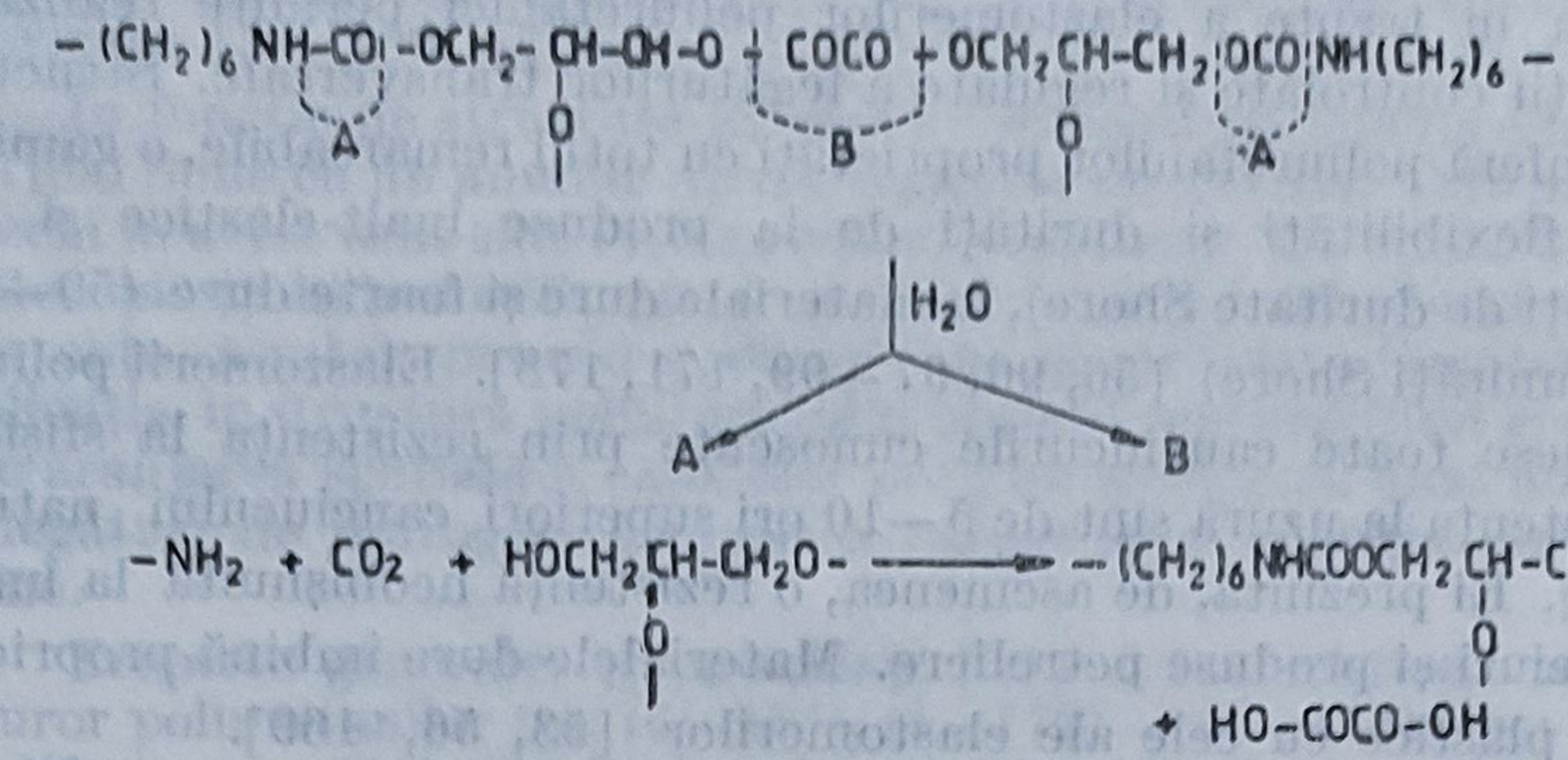
Relația dintre adsorbția proteinelor *in vivo* pe suprafețele unor polimeri și aderența plachetelor în timp [186]

Nr.[a] crt.	Natura polimerului	% Proteine prezente			Plachete aderate mm^{-2}	
		Albumină	α—Globulină	Globuline	1 min.	5 min.
1.	Teflon FEP	30	17	53	270	tromboză
2.	P E U U 710	62	30	8	375	1 250
3.	Silastic Rubber	70	20	10	230	—
4.	Biomer	98	2	0	110	285
5.	P E U U 1025	98	0	2	10	45

a) 1 = copolimer etilenă-propilenă perfluorurat;
2,5 = poli(ester uretan uree);
3 = cauciuc polidimetilsiloxanic;
4 = poliuretan pe bază de tetrametilen glicol.

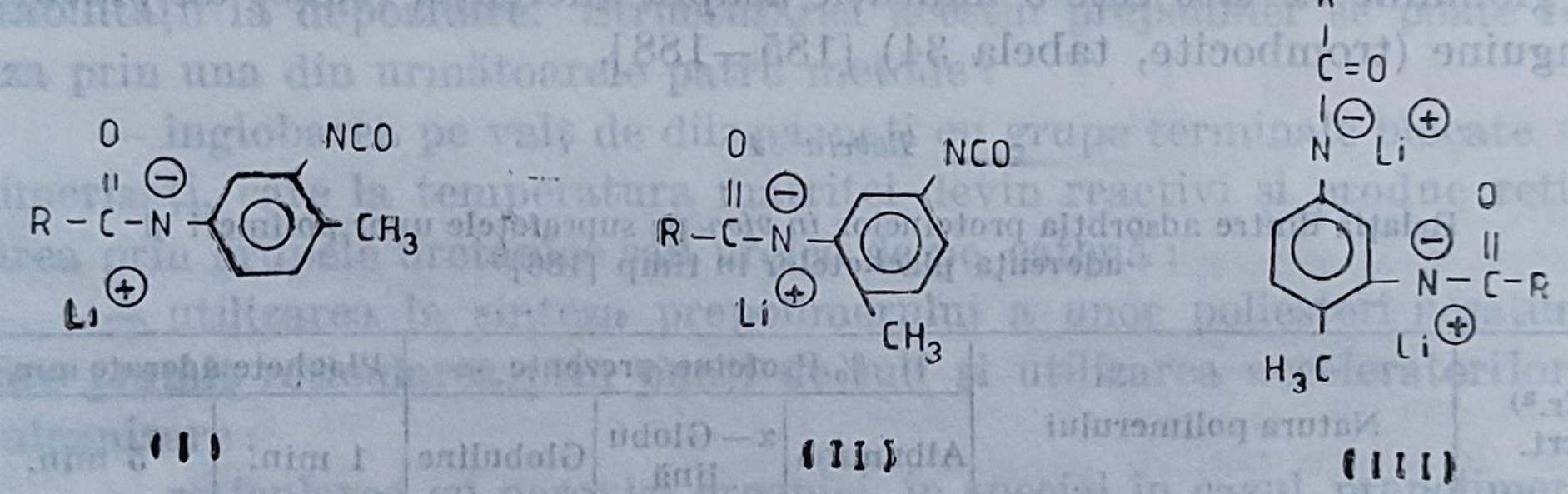
Poliuretanii se pot de asemenea utiliza în chirurgia plastică pentru tratarea anevrismelor la copii sau drept adezivi medicali [180, 181], cazuri în care biodestrucția polimerului trebuie precedată de hidroliza acestuia [182]. Un asemenea poliuretan a fost de exemplu sintetizat de către Lipatova și col. [183] din hexametilen diizocianat, poli(tetrametilen oxid) și un diester polifuncțional al acidului oxalic cu glicerina drept

alungitor de catenă. Se scindează hidrolitic (70°C) atît gruparea uretanică (ruta A) cît şi legăturile oxalice (ruta B) :



(4—187)

Răşini termoplastice. O varietate întreagă de bloccopolimeri ce conţin segmente de lanţ polare şi nepolare se pot sintetiza prin reacţiile de adiţie ale grupelor izocianice. Astfel, cînd TDI (2,4) se adaugă unei soluţii de macroanioni (R^-), derivaţi de exemplu prin polimerizarea anionică cu $n-C_4H_9-Li$ a butadienei, izoprenului sau stirenului, principalii produşi de reacţie sînt [189 :]



(4—188)

Controlînd raportul TDI/RLi se poate reduce cantitatea homopolimerului III la 3%. Prin utilizarea aducţiilor de tip I şi II, s-au preparat următorii bloccopolimeri :

a. *Elastomeri termoplastici stiren-butadienă-uree* [190]

$$\text{Stiren} + n\text{—BuLi} \xrightarrow{\text{toluen}} \text{Polistiren}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} \qquad (4\text{—}189)$$

$$\text{Polistiren}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} + \text{Butadienă} \rightarrow \text{Poli(stiren-b-butadienă)}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} \qquad (4\text{—}190)$$

$$x\ \text{Poli(stiren-b-butadienă)}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} + y\ \text{TDI} \rightarrow$$

$$\rightarrow x\ \text{Poli(stiren-b-butadienă)—N=C=O} + (y - x)\ \text{TDI} \qquad (4\text{—}191)$$

$$+ \left(y - \frac{x}{2}\right)\text{uree} \longrightarrow \text{Poli(stiren-b-butadienă—b-uree-b-butdienă-b-stiren)} \qquad (4\text{—}192)$$

Indicii fizico-mecanici, în particular, rezistenţa la tracţiune a bloccopolimerilor SBUBS, obţinuţi conform ec. (4—189)—(4—192), sînt supe-

riori celor ai cauciucurilor SBS şi se îmbunătăţesc o dată cu creşterea conţinutului de uree [190] (fig. 13).

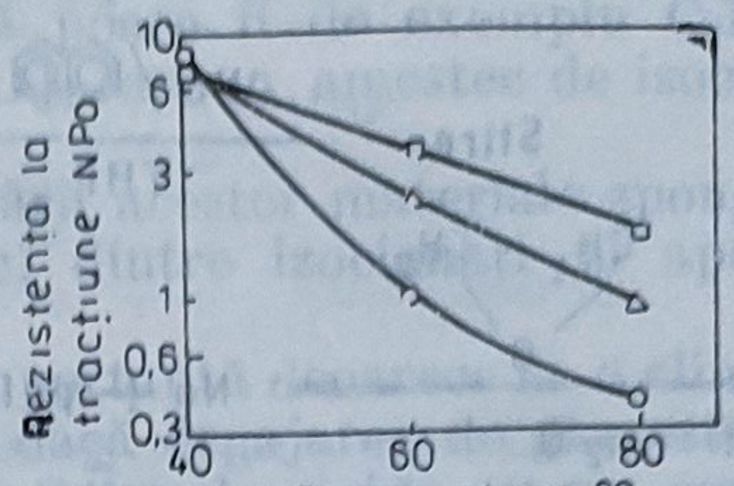


Fig. 13. — Efectul temperaturii asupra rezistenţei la tracţiune pentru: bloccopolimer SBS cu 30 % stiren (O); bloccopolimer SBUBS cu 12—15 % stiren şi 15 % uree (Δ); idem cu 9—12 % stiren şi 25 % uree (□) [190].

b. *Bloccopolimer butadienă-ε-caprolactamă* [190—192]

$$\text{Butadienă} + n\text{—BuLi} \xrightarrow{\text{hexan}} \text{Poli(butadienă)}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} \qquad (4\text{—}193)$$

$$x\ \text{Poli(butadienă)}^{\ominus}\ \text{Li}^{\oplus} + y\ \text{TDI} \rightarrow (x-y)\ \text{Poli(butadienă—NCO} + \qquad (4\text{—}194)$$

$$+\ y\ \text{TDI} + y\ \text{Poli (butadienă)}$$

$$+ x\,\varepsilon - \text{caprolactamă}\ (x-y) \rightarrow \text{Poli(butadienă)—b—caprolactamă)} +$$

$$y\ \text{Pol(butadienă)} + x\ \text{Poli}(\varepsilon\text{—caprolactamă}) \qquad (4\text{—}195)$$

De subliniat că aceste materiale au un înalt conţinut (80 %) de unităţi 1,2 butadienă [192], astfel încît bloccopolimerii obţinuţi nu prezintă proprietăţile particulare elastomerilor. Se remarcă însă caracteristica înaltă de pliabilitate la temperatura mediului. Proprietăţile mecanice ale copolimerilor reticulaţi cu peroxid de dicumil sînt de asemenea deosebite pentru o răşină termoreactivă.

c. *Bloccopolimer butadienă—imidă* [190]

$$x\ \text{R—N=C=O} + y\ \text{MFDA} \rightarrow x\ \text{R—NH}_2 + (y-x)\ \text{MFDA} \qquad (4\text{—}196)$$

$$+\ y - \frac{x}{2}\ \text{O} \qquad (4\text{—}197)$$

$$\longrightarrow \text{R—Acid poliamic—R}$$

$$\xrightarrow{150-175^\circ} \text{R—Poliimidă—R} + \text{H}_2\text{O} \qquad (4\text{—}198)$$

unde R = polibutadienă, MFDA = *m*-fenilen diamină, iar D o dianhidridă aromatică.

Aceşti bloccopolimeri se caracterizează prin capacitatea lor de reticulare cu peroxizi, rezistenţă mare la flexiune şi temperaturi înalte de descompunere (fig. 14).

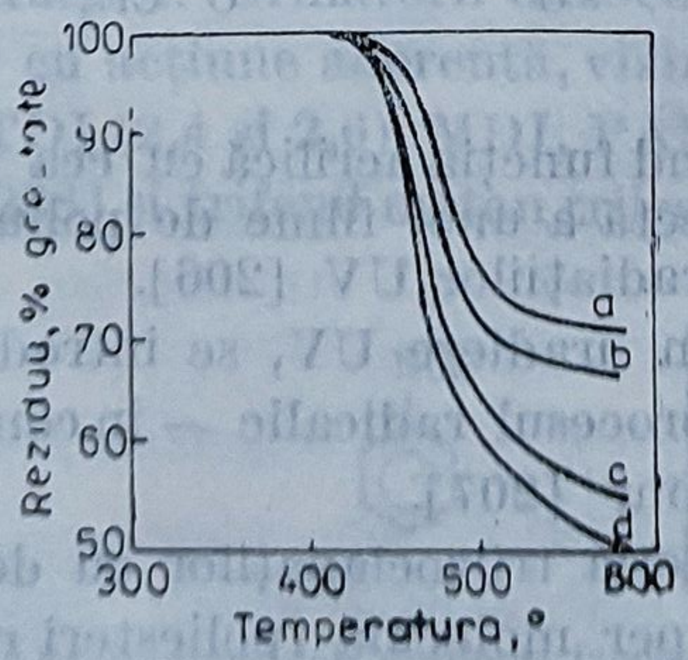
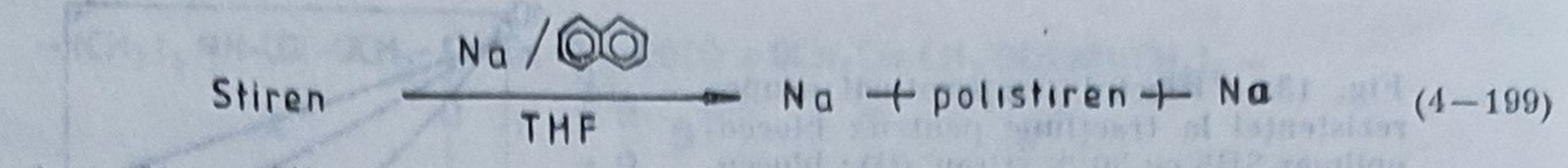
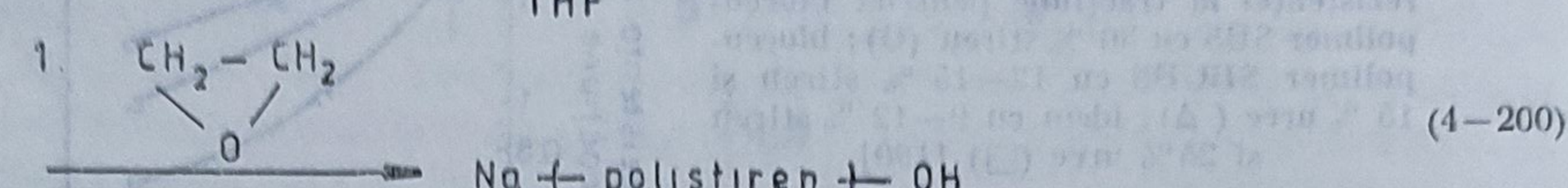


Fig. 14. — Curbele termogravimetrice ale unor bloccopolimeri butadienă-imidă: 70 % imidă, descompunere în aer (a) şi în azot (b); 60 % imidă, descompunere în aer (c) şi în azot (d). $\Delta T = 10°C/\text{min}$ [190].

Într-o lucrare similară, Shimura [193] a utilizat următoarea schemă de reacție, ce implică adiția diizocianaților, pentru a mări de circa 30 ori greutatea moleculară a polistirenului :

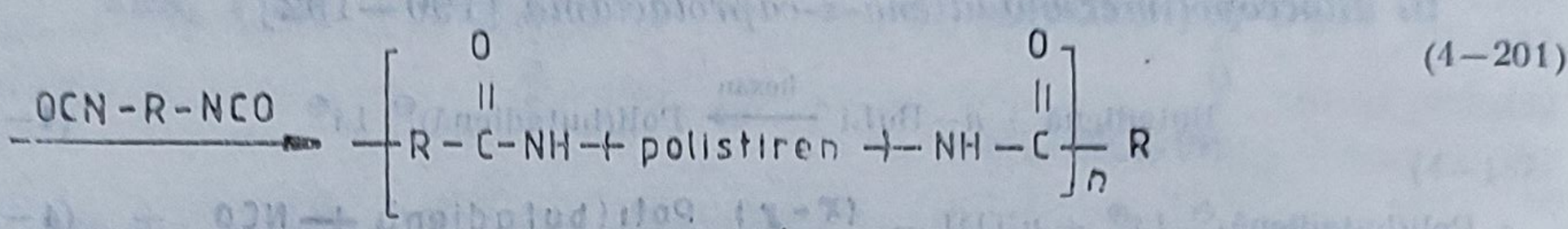


(4—199)

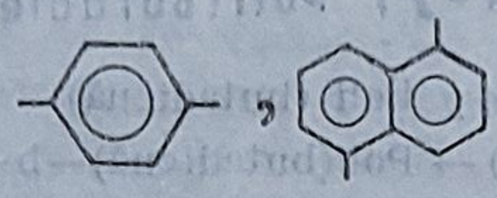
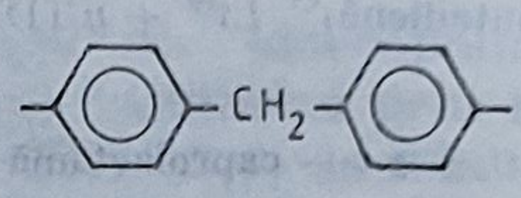


(4—200)

$\overline{M}$ = 8000 - 12000



(4—201)

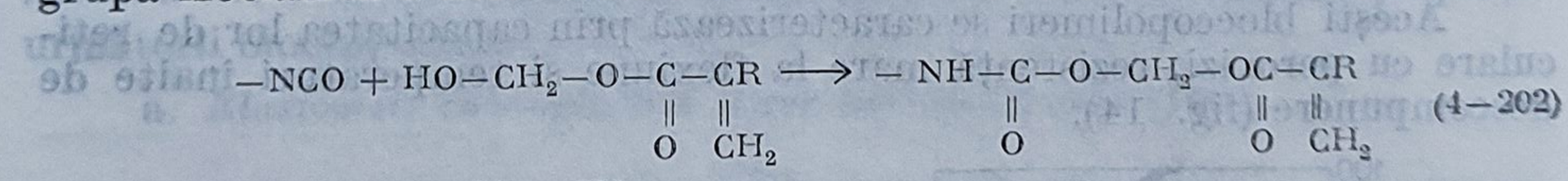
unde R = $(-CH_2)_4$,  ,  , $n \simeq 30$

Fibre și filme. Materiale asemănătoare poliamidelor se obțin prin reacția în solvenți organici a diizocianaților (de preferință alifatici) cu diolii, de exemplu, hexametilen diizocianat/1,4 butandiol [194]. Tehnicile moderne recurg însă la reticularea oligomerilor uretanici reactivi, în absența solvenților, sub acțiunea radiațiilor de intensitate înaltă (fascicule de electroni sau lumină UV).

În general, sistemul constă dintr-un amestec de oligomeri uretanici cu funcționalitate acrilică și monomeri vinilici care sînt adăugați pentru a mări duritatea produsului și/sau pentru a reduce vîscozitatea precursorilor lichizi, în vederea aplicării lor mai ușoare.

Sistemele tipice sînt pe bază de diizocianați aromatici — TDI, xilidin diizocianatul sau izoforon diizocianatul — și macroglicoli de genul polieterilor sau poliesterilor — poli(propilen oxid), poli(tetrametilen oxid), policaprolactonă, policarbonați [195—205].

Funcționalitatea acrilică se realizează prin reacția de adiție la grupa izocianică a acrilatului sau metacrilatului de 2-hidroxietil :



(4—202)

unde R —=— H, $-CH_3$.

Metacrilatul de izocianoetil, combinînd funcția acrilică cu cea izocianică, a fost cercetat pentru obținerea directă a unor filme de poliuretan-acrilați cu întărire în masă sub acțiunea radiațiilor UV [206].

Pentru inducerea polimerizării prin iradiere UV, se introduc în sistem cetone — cu rol inițiator pentru procesul radicalic — în combinație cu acceleratori sau cu donori de protoni [207].

Lacuri și vopsele. Se obțin prin reacția triizocianaților cu derivați ce conțin trei sau mai multe grupe —OH per moleculă (poliesteri ramifi-

cați cu grupe hidroxilice terminale, pentaeritritol $(HO-CH_2)_4C$, acetat de celuloză saponificat parțial etc.), în solvenți adecvați reactanților și produsului final. Componenta izocianică poate fi de exemplu $C_2H_5-C[CH_2-O-CO-NH-C_6H_3(O-CH_3)_3NCO]_3$ sau un amestec de izocianați trifuncționali [194].

Spume poliuretanice. La baza formării acestor materiale spongioase se află reacția de poli(adiție-condensare) dintre izocianați și apă (ec. (4—174), vezi și 4.2.2.2.4).

Dozarea exactă a apei este foarte importantă deoarece la o eliminare rapidă de CO_2 materialul colapsează iar dacă degajarea de gaz este prea lentă, rețeaua spațială este neuniformă. Spumele rigide au un conținut ridicat de grupe uretanice [208—210], iar cele elastice se obțin din α,ω dihidroxi-polieteri sau alți macrodioli cu flexibilitate mare [208—220].

În ultimii ani au căpătat o largă utilizare spumele poliuretanice cu rezilienţă mare ce au la bază TDI sau 80 % TDI/20 % MDI și polieteri-polioli derivați din poliadiția epoxizilor 1,2 (vezi 4.3.2.1.1.B) la polialcooli cu 3—8 grupe hidroxilice în moleculă (glicerină, trimetilolpropan, pentaeritrită, sorbită, glucoză, zaharoză, amidon sau celuloză), cu catene de poli(oxi-propilenă) și poli(oxi-etilenă) terminate cu $-O+CH_2-CH_2-O+_n H$, unde $n = 100 \div 150$ [221 — 228], sau polieteri-polioli grefați cu poliacrilonitril sau cu catene de copolimeri acrilonitril-stiren, de regulă în combinație cu polieteri-poliolii prezentați mai sus [229—232].

Elastomerii microcelulari se obțin prin combinarea componentelor lichide reactive direct în mașina de injecție (procesul de poliadiție se desăvîrșește în matriță) și se utilizează în special în industria automobilelor.

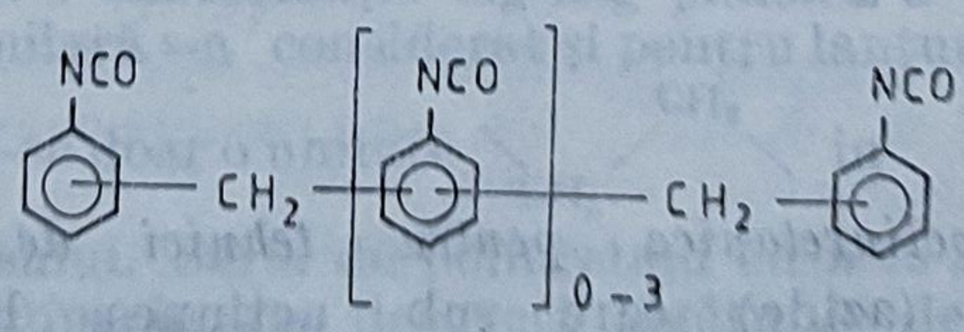
Pentru îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice se adaugă fibră de sticlă, mică sau fibre carbon, materialul în final fiind de natură compozită [233, 234].

Procesul de policondensare $-NCO/H_2O$ tinde să fie înlocuit de procese mai simple și mai controlabile care recurg la agenți porofori, cel mai indicat în acest scop fiind un freon, tricloroflor metanul (F—11) [234—236].

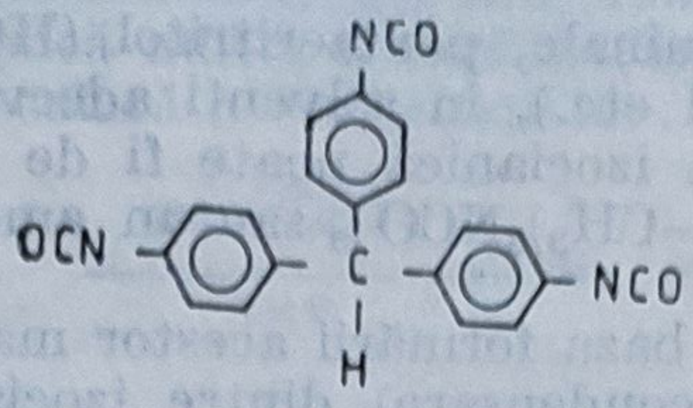
Aproape 75 % din cantitatea de TDI produsă pe plan mondial se folosește pentru sinteza spumelor, materialele spongioase fiind domeniul cel mai important de utilizare a poliuretanilor.

Adezivi. Următorii diizocianați se află la baza celor mai multe combinații cu acțiune aderentă, vizînd o gamă largă de aplicații tehnice:

TDI (2,4 și 2,6), MDI, PAPI (polimetilen polifenil izocianat, 4—203) [237, 238] și trifenil metan triizocianat (Desmodur R, 4—204) [238—240]:



PAPI (polimetilen polifenil izocianat) (4—203)



(4—204)

Demodur R

(trifenil metan —p—p'—p''-triizocianat, 20 % soluţie în CH_2Cl_2)

Eficacitatea adezivilor poliuretanici la aplicarea lor pe diverse suprafeţe (suporturi) se datorează în principal combinării următoarelor caracteristici [238]:

— izocianaţii reacţionează uşor cu o varietate largă de grupe funcţionale (oxidril, sulfhidril, imino, amino, carbamat, carboxil, amidă, tioamidă, sulfonică etc.);

— di-, tri- etc. izocianaţii homopolimerizează, formînd *in situ* reţele tridimensionale;

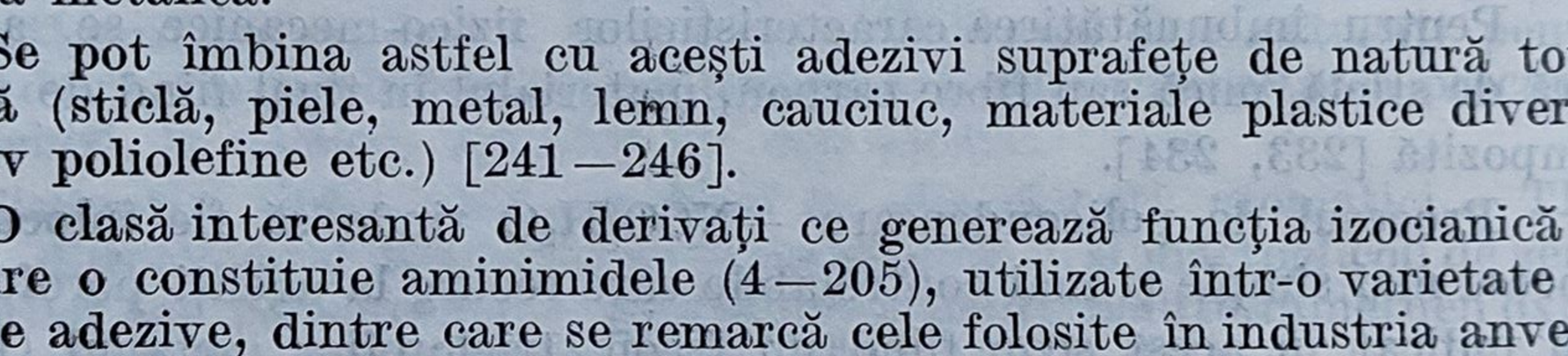
— izocianaţii sînt foarte solubili în multe substanţe organice şi pătrund cu uşurinţă în structurile poroase datorită dimensiunilor moleculare reduse;

— poliuretanii obţinuţi din poliesteri- sau polieteri-polioli conţin o serie întreagă de grupe funcţionale polare ce pot angaja cu uşurinţă legături de hidrogen:

— izocianaţii reacţionează chiar cu stratul de oxid hidratat de pe suprafeţele metalice, curăţindu-le, permiţînd ulterior formarea unor legături chimice prin grupele ureice din adeziv şi valenţele reziduale din reţeaua metalică.

Se pot îmbina astfel cu aceşti adezivi suprafeţe de natură total diferită (sticlă, piele, metal, lemn, cauciuc, materiale plastice diverse, inclusiv poliolefine etc.) [241—246].

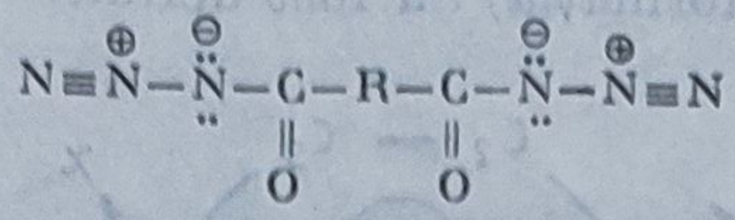
O clasă interesantă de derivaţi ce generează funcţia izocianică la încălzire o constituie aminimidele (4—205), utilizate într-o varietate de sisteme adezive, dintre care se remarcă cele folosite în industria anvelopelor pentru îmbinările de tipul cord/cauciuc sau reţea metalică/cauciuc [247].

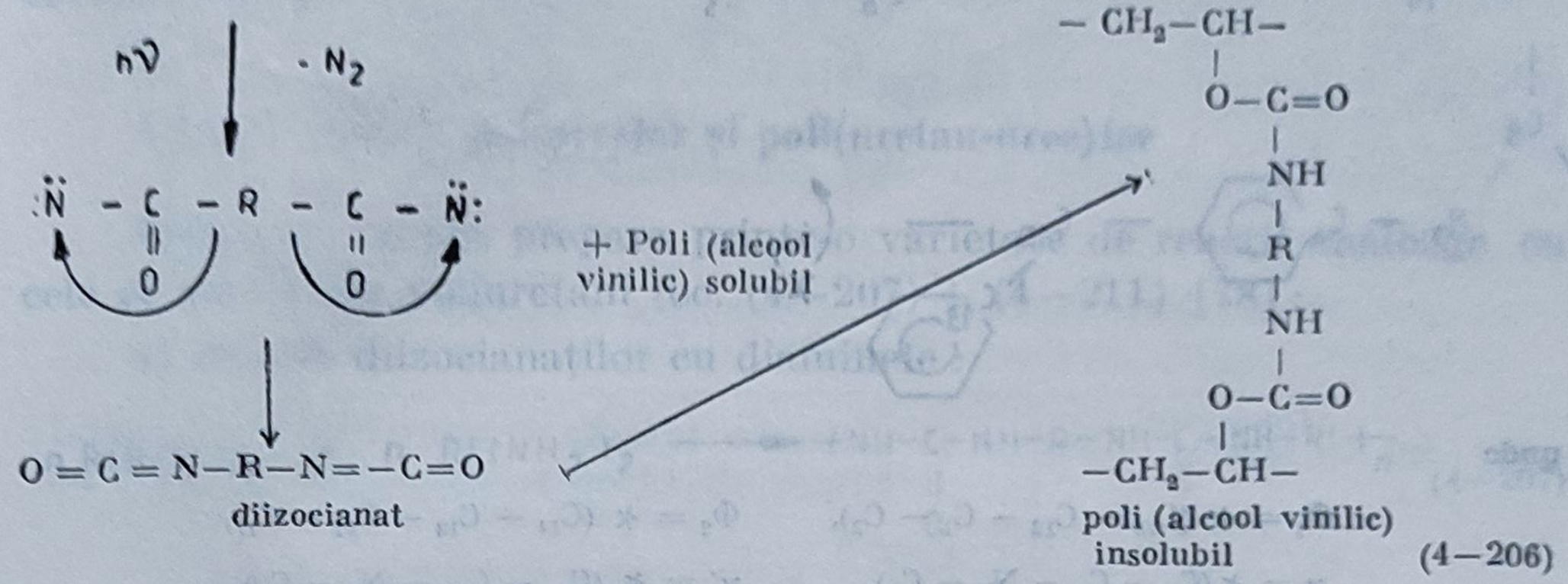


(4—205)

Materiale poliuretanice pentru tehnici de reproducere. Se utilizează sisteme (azide) care sub acţiunea luminii eliberează diizocianaţi. Aceştia reacţionează local cu un macropoliol,

reticulîndu-l :


azida acidului dicarboxilic



(4—206)

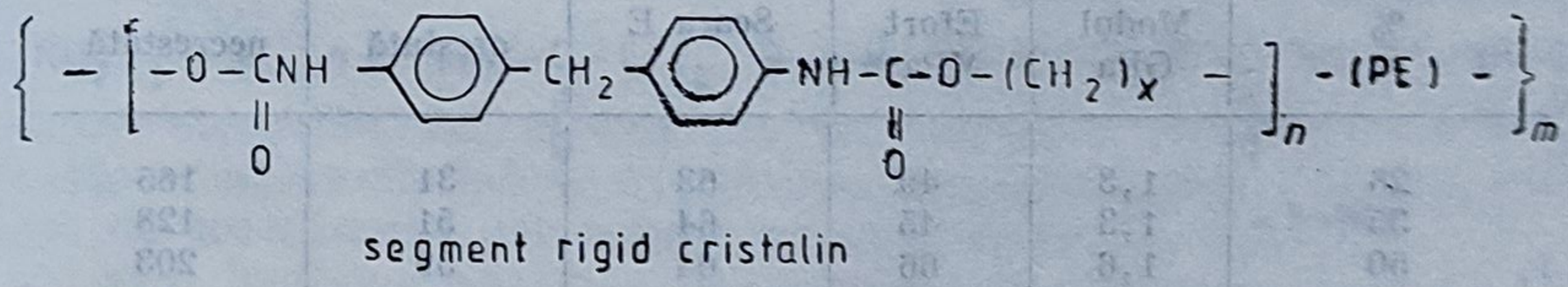
După îndepărtarea polimerului solubil (nereacționat), materialul rămas reprezintă negativul imaginii iluminate (matrița).

Poliuretan-acrilații sînt de asemenea utilizați în tehnicile de reproducere, fotoreticularea decurgînd prin desfacerea grupelor vinilice [206].

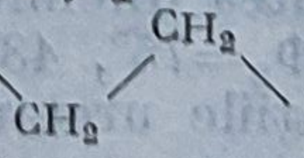
4.2.2.1.1. Configurația și conformația poliuretanilor

Parametrii structurali ai poliuretanilor pot fi definiți doar pentru cazuri particulare, datorită variației, practic nelimitate, a compoziției chimice a acestor polimeri.

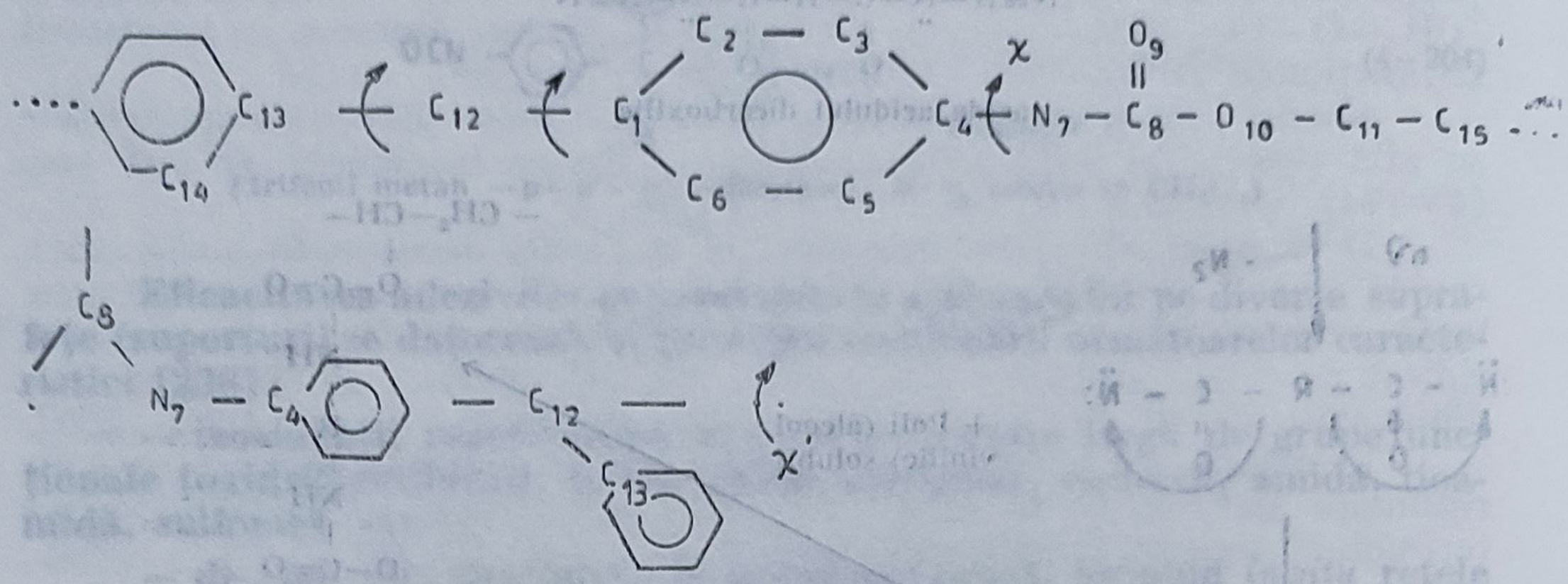
Blackwell și col. [248—253] au determinat, pe baza spectrelor de difracție cu raze X, parametrii moleculari pentru o serie de elastomeri obținuți din MDI și alchilendioli liniari de tipul



unde $x = 2 - 8$ iar PE reprezintă un polieter sau poliester (segmentul flexibil).

Autorii au studiat structura poli(MDI-butandiol)ului alături de cea a compusului model — butandiol-MDI-butandiol cu o împachetare triclinică a lanțurilor și o conformație zig-zag planară a resturilor de diol [249]. O structură similară s-a considerat și pentru lanțurile de poli(MDI-hexandiol), inserîndu-se doar o unitate  în zig-zag-ul diolic fără schimbarea sensului. Seria de poliuretani cu $n = 3$, 5 sau 7 nu pot adopta acest tip de împachetare deoarece legăturile de hidrogen se pot instala numai de o singură parte a lanțurilor [253].

Unghiurile de torsiune și geometria structurilor difenilmetan uretanice (configurația și conformația) au fost definite de către autori astfel :



unde

$$\Phi_1 = \sphericalangle (C_{13} - C_{12} - C_1 - C_2), \qquad \Phi_2 = \sphericalangle (C_{14} - C_{13} - C_{12} - C_1),$$

$$\chi = \sphericalangle (C_3 - C_4 - N_7 - C_8), \qquad \chi' = \sphericalangle (C_{13} - C_{12} - N_7 - C_8)$$

Aceste unghiuri sînt zero pentru pozițiile cis și au valori negative pentru rotația în sens trigonometric. χ' denotă orientarea grupei uretanice față de difenilmetan cu o geometrie cis dacă $|\chi'| < 90°$ și trans dacă $|\chi'| > 90°$. Orientarea grupei uretanice față de nucleul fenilic adiacent este dată de χ.

Valorile medii ale unor parametri geometrici sînt prezentate în tabela 35.

Tabela 35

Proprietățile mecanice ale copolimerului poli(butadienă-b-ε-caprolactamă) reticulat cu peroxid de dicumil [190]

Conținut lactamă %	Flexiunea		Duritate Rockwell Scara E	Rezistența epruvetei la șoc (Izod) J/m	
	Modul GPa	Efort MPa		crestată	necrestată
26	1,3	49	63	31	165
35	1,3	45	64	51	128
50	1,6	66	64	59	203
65	1,4	63	61	96	416
74	1,2	54	59	133	1 060

Gruparea uretanică extinsă C—N—C—O—C este planară (±5°)
‖
O

cu excepția $x = 3$. Puntea difeniluretanică este asimetrică avînd o conformație probabilă Φ_1, $\Phi_2 = 75°$, 43°, ceea ce determină o înclinație fenil/fenil de 85°. Conformațiile uretanice sînt cis($\chi = +27°$) sau trans($\chi = -153°$), cu o orientare aproximativ perpendiculară a grupelor implicate în legăturile de hidrogen ce sînt relativ lungi și nelineare (C—O . . .H—N).

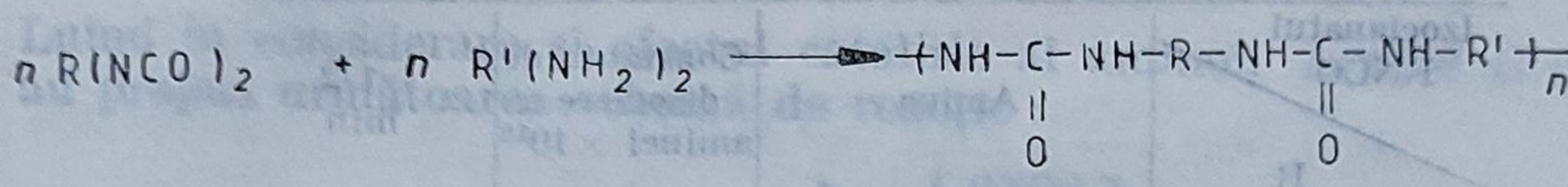
Modelul lanţului centro-simetric de poli(MDI-butandiol) derivat din parametrii geometrici medii prezentaţi mai sus cuprinde 4 combinaţii neidentice : trans-trans, cis-trans, trans-cis şi cis-cis, cu valorile dimer-axiale de 39,1, 36,8 şi respectiv 33,1 Å.

Valoarea observată pentru celula unitară a acestui polimer a fost de 37,9 $\pm$ 0,4 Å, ceea ce confirmă coexistenţa acestor geometrii la împachetarea lanţurilor.

4.2.2.2. Sinteza poliureelor şi poli(uretan-ureo)lor

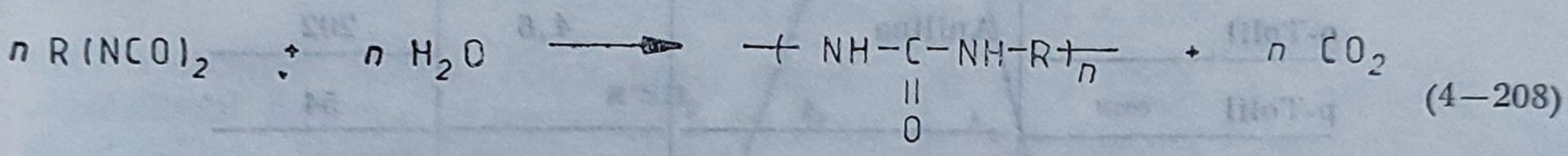
Poliureele se pot prepara printr-o varietate de reacţii analoage cu cele ce conduc la poliuretani (ec. (4—207) ÷ (4—211) [78] :

a) reacţia diizocianaţilor cu diaminele :



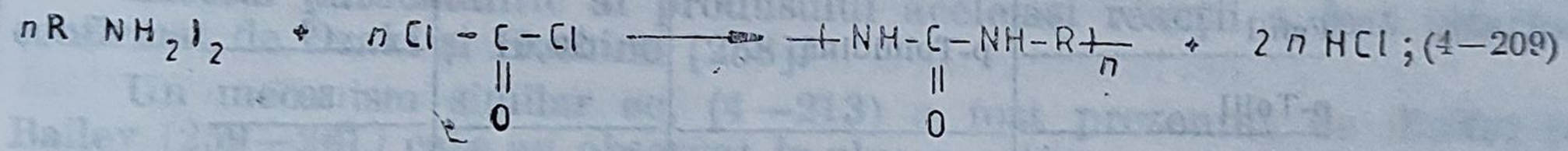
(4—207)

b) reacţia diizocianaţilor cu apa :



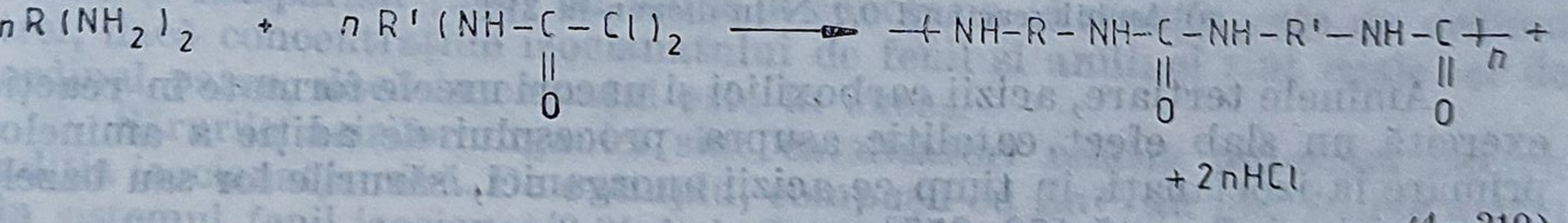
(4—208)

c) reacţia diaminelor cu fosgen :



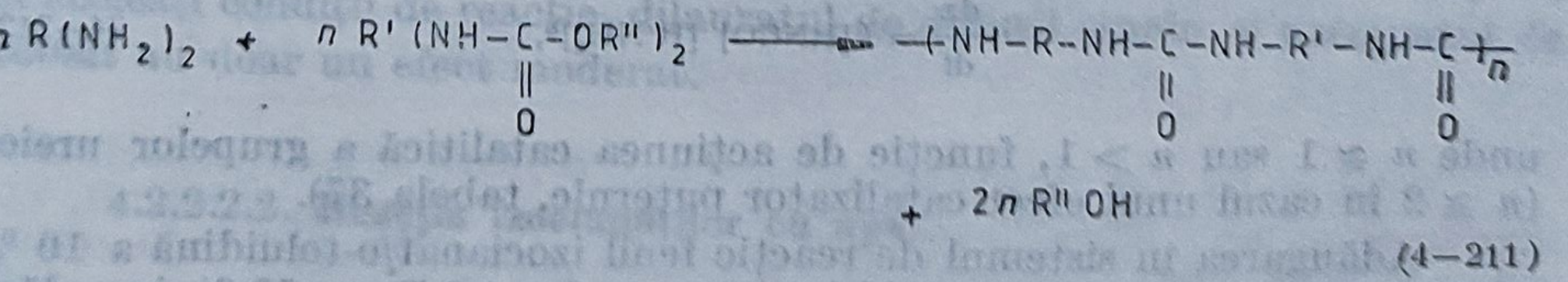
(4—209)

d) reacţia diaminelor cu bis-clorurile de carbamoil :



(4—210)

e) reacţia diaminelor cu bis-uretanii :



(4—211)

Cele mai utilizate, cu aplicaţii tehnice, sînt însă procesele de poliadiţie —NCO/—NH_2 şi de policondensare —NCO/H_2O.

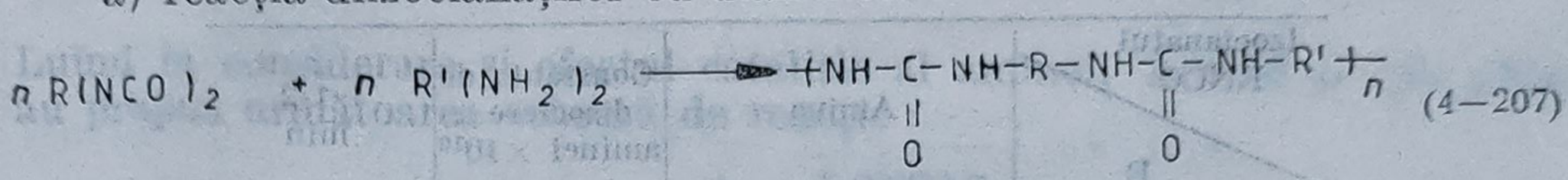
Modelul lanţului centro-simetric de poli(MDI-butandiol) derivat din parametrii geometrici medii prezentaţi mai sus cuprinde 4 combinaţii neidentice : trans-trans, cis-trans, trans-cis şi cis-cis, cu valorile dimer-axiale de 39,1, 36,8 şi respectiv 33,1 Å.

Valoarea observată pentru celula unitară a acestui polimer a fost de 37,9 $\pm$ 0,4 Å, ceea ce confirmă coexistenţa acestor geometrii la împachetarea lanţurilor.

4.2.2.2. Sinteza poliureelor şi poli(uretan-uree)lor

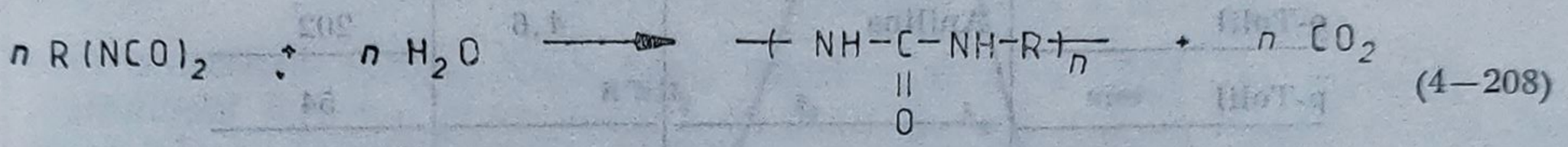
Poliureele se pot prepara printr-o varietate de reacţii analoage cu cele ce conduc la poliuretani (ec. (4—207) ÷ (4—211) [78] :

a) reacţia diizocianaţilor cu diaminele :



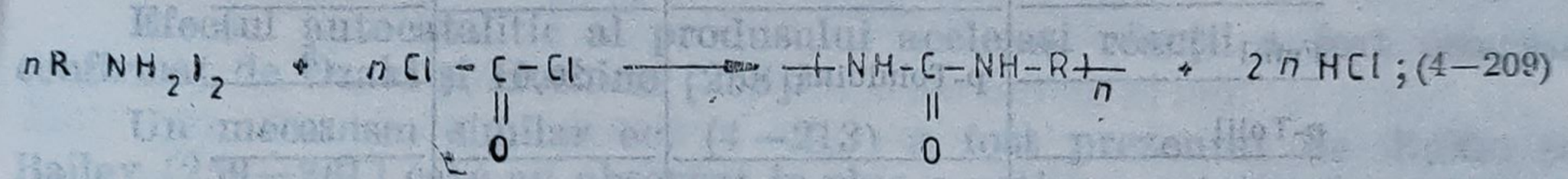
$$n\,R(NCO)_2 + n\,R'(NH_2)_2 \longrightarrow +NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'+_n \qquad (4-207)$$

b) reacţia diizocianaţilor cu apa :



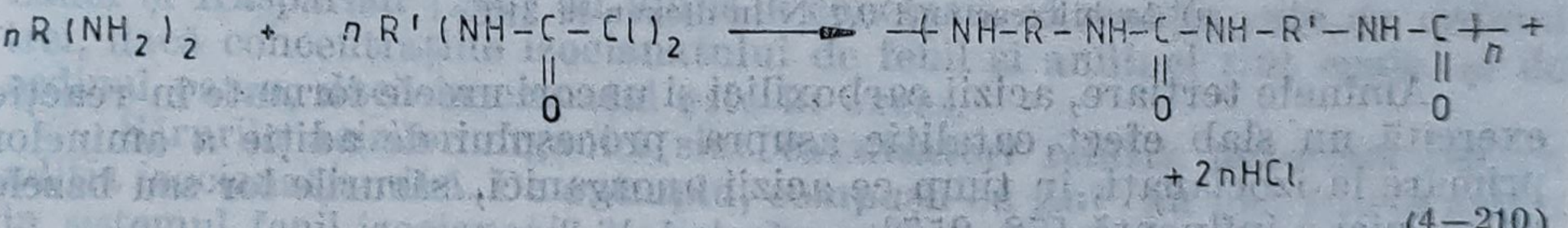
$$n\,R(NCO)_2 + n\,H_2O \longrightarrow +NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R+_n + n\,CO_2 \qquad (4-208)$$

c) reacţia diaminelor cu fosgen :



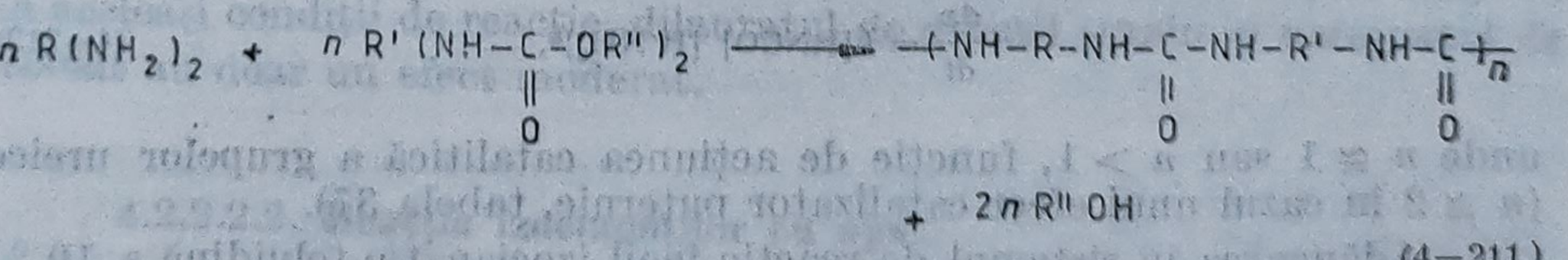
$$n\,R(NH_2)_2 + n\,Cl-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \longrightarrow +NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R+_n + 2n\,HCl\,; \qquad (4-209)$$

d) reacţia diaminelor cu bis-clorurile de carbamoil :



$$n\,R(NH_2)_2 + n\,R'(NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl)_2 \longrightarrow +NH-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}+_n + 2n\,HCl \qquad (4-210)$$

e) reacţia diaminelor cu bis-uretanii :



$$n\,R(NH_2)_2 + n\,R'(NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR'')_2 \longrightarrow +NH-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R'-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}+_n + 2n\,R''OH \qquad (4-211)$$

Cele mai utilizate, cu aplicaţii tehnice, sînt însă procesele de poliadiţie —NCO/—NH_2 şi de policondensare —NCO/H_2O.

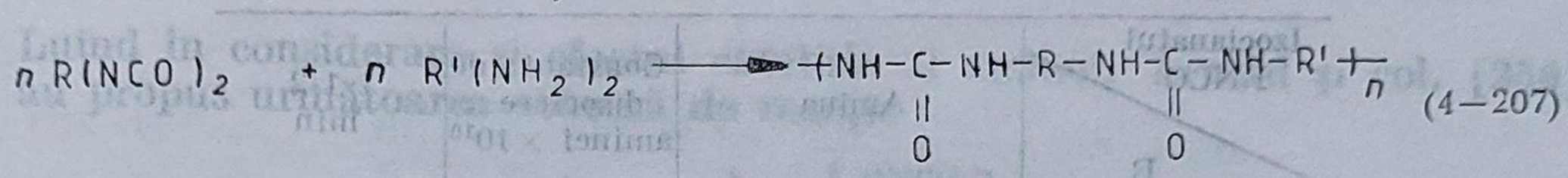
Modelul lanțului centro-simetric de poli(MDI-butandiol) derivat din parametrii geometrici medii prezentați mai sus cuprinde 4 combinații neidentice : trans-trans, cis-trans, trans-cis și cis-cis, cu valorile dimer-axiale de 39,1, 36,8 și respectiv 33,1 Å.

Valoarea observată pentru celula unitară a acestui polimer a fost de 37,9 $\pm$ 0,4 Å, ceea ce confirmă coexistența acestor geometrii la împachetarea lanțurilor.

4.2.2.2. Sinteza poliureelor și poli(uretan-uree)lor

Poliureele se pot prepara printr-o varietate de reacții analoage cu cele ce conduc la poliuretani (ec. (4—207) ÷ (4—211) [78] :

a) reacția diizocianaților cu diaminele :

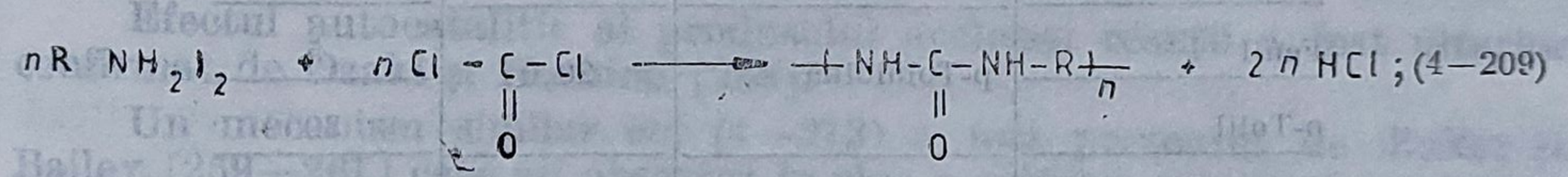


(4—207)

b) reacția diizocianaților cu apa :

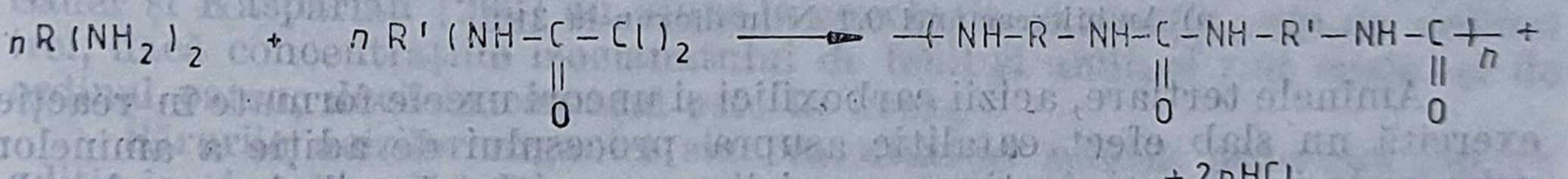
(4—208)

c) reacția diaminelor cu fosgen :



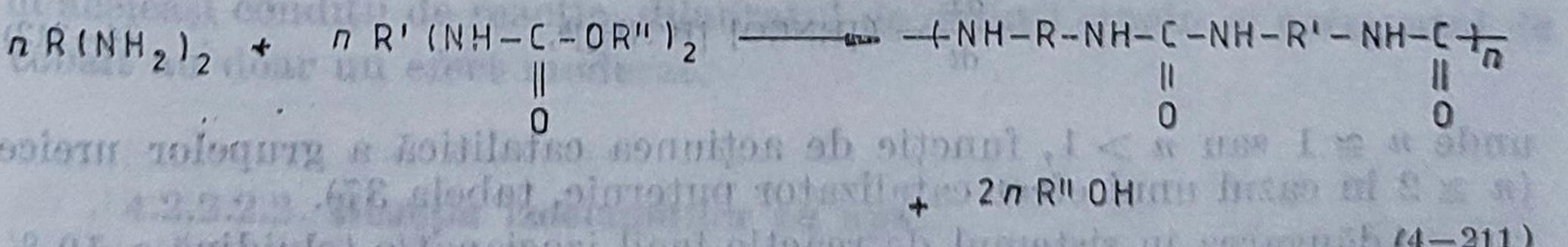
(4—209)

d) reacția diaminelor cu bis-clorurile de carbamoil :



(4—210)

e) reacția diaminelor cu bis-uretanii :



(4—211)

Cele mai utilizate, cu aplicații tehnice, sînt însă procesele de poliadiție —NCO/—NH_2 și de policondensare —NCO/H_2O.

4.2.2.2.1. Reacţia izocianaţilor cu aminele

Viteza reacţiei izocianat/amină este influenţată mult de bazicitatea aminei ; aminele alifatice fiind mai reactive decît cele aromatice [254]. Naegeli şi col. [255] au arătat că substituenţii de ordinul II reduc reactivitatea anilinei, în timp ce substituenţii electrono-donori o măresc ($\rho < 0$, vezi ec. Hammett (4—161)). Aceste influenţe sînt contrarii însă în cazul substituţiei pe nucleu a izocianaţilor aromatici.

Atît la amine cît şi la izocianaţi blocarea poziţiei orto determină o scădere drastică a vitezei de reacţie, datorită împiedicărilor sterice [78, 256].

Unele date în acest sens sînt prezentate în tabela 36.

Tabela 36

Timpul de înjumătăţire (t 1/2) pentru reacţia aminelor aromatice cu izocianaţii[a] [78]

Izocianatul RNCO / R	Amina	Constanta de disociere a aminei $\times 10^{10}$	t 1/2 min
Fenil	Anilina	4,6	43
o-Tolil			202
p-Tolil			54
Fenil	o-Toluidină	3,3	60
o-Tolil			1 000
Fenil	p-Toluidină	20,0	5
p-Tolil			30
Fenil	o-Cloranilină	0,023	1 200

a) Ambii reactanţi 0,1 N în dioxan la 31°C.

Aminele terţiare, acizii carboxilici şi uneori ureele formate în reacţie exercită un slab efect catalitic asupra procesului de adiţie a aminelor primare la izocianaţi, în timp ce acizii anorganici, sărurile lor sau bazele nu au nici o influenţă [78, 257].

Viteza de reacţie se poate exprima prin ecuaţia generală :

$$\frac{dx}{dt} = k[\mathrm{RNCO}]\ [\mathrm{R'NH_2}]^n, \qquad (4-212)$$

unde $n \cong 1$ sau $n > 1$, funcţie de acţiunea catalitică a grupelor ureice ($n \cong 2$ în cazul unui efect catalizator puternic, tabela 37).

Adăugarea în sistemul de reacţie fenil izocianat/o-toluidină a 10 % moli (faţă de reactanţi) de acid butiric a redus t 1/2 cu 57 % iar adăugarea de 10 moli % de N-fenil-N'-O-toliluree a mărit viteza iniţială a procesului cu 38 %, confirmînd autocataliza prin produsul de adiţie.

Tabela 37

Reacţia dintre izocianaţi şi amine[a] [247]

Izocianat RNCO / R	Amina	Efectul catalitic[b]	n[c]	k[c]
Fenil	o-Toluidină	puternic	1,85	0,24
Fenil	Anilină	slab	1,70	0,58
Fenil	p-Toluidină	nu există	0,95	1,2
p-Tolil	p-Toluidină	slab	1,70	1,6

a) ambii reactanţi 0,1 N în dioxan la 31°C;
b) efectul catalitic al produsului de reacţie;
c) conform ec. (4—212) pentru primele momente ale reacţiei.

Luînd în considerare şi efectul catalitic al aminei, Arnold şi col. [256] au propus următoarea schemă de reacţie:

$$R-NCO + R'NH_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \begin{bmatrix} RNCO \\ \\ R'NH_2 \end{bmatrix}$$

$R'NH_2$ (k_3) → $RNH-CO-NHR' + R'NH_2$; (k_4) → uree $2\ RNHCONHR'$ (4—213)

Efectul autocatalitic al produsului aceleiaşi reacţii a fost ulterior confirmat de Ozaki şi Hoshino [258].

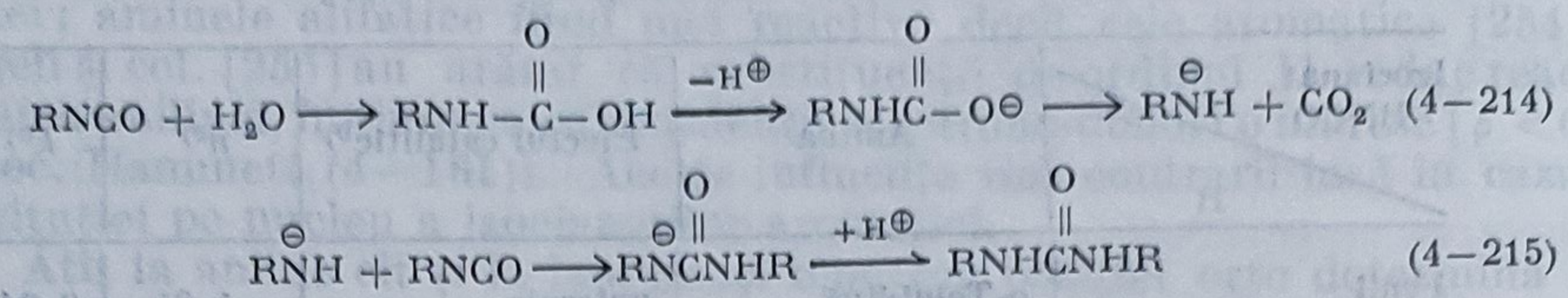
Un mecanism similar ec. (4—213) a fost prezentat de Baker şi Bailey [259—261] care au observat în plus o acţiune catalitică moderată a TEA. Piridina a fost mai puţin eficientă iar dimetilanilina nu a avut nici o influenţă asupra adiţiei fenil izocianat/anilină. Pentru acelaşi proces Sauer şi Kasparian [262] au ajuns la concluzia că reacţia este de ordinul trei, dacă concentraţiile izocianatului de fenil şi anilinei sînt egale, şi de ordinul patru, dacă izocianatul este în exces.

Sărurile acizilor organici sînt catalizatori relativ puternici pentru adiţia izocianat/amină. De exemplu, compuşii cu Zn^{2+} au fost foarte activi în sistemul fenil-izocianat/3,3′-diclorbenzidină [136], iar Axelrood şi col. [263] au constatat că dietilentriamina şi octoatul de staniu sînt foarte activi pentru o serie de adiţii fenil izocianat/amine aromatice, în timp ce, în aceleaşi condiţii de reacţie, dilauratul de dibutil staniu şi naftenatul de cobalt au doar un efect moderat.

4.2.2.2.2. Reacţia izocianaţilor cu apa

Mecanismul adiţiei apei la grupele funcţionale —NCO nu este complet elucidat, fiind propuse mai multe scheme de reacţie. Se pare [10] că în proces apar atît anioni amidici cît şi aminici (4—214), oricare dintre

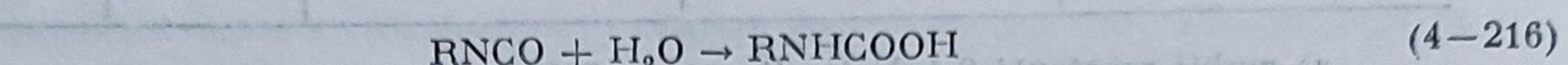
aceştia adiţionînd apoi la o a doua funcţie izocianică pentru a forma legăturile ureice (4—215):



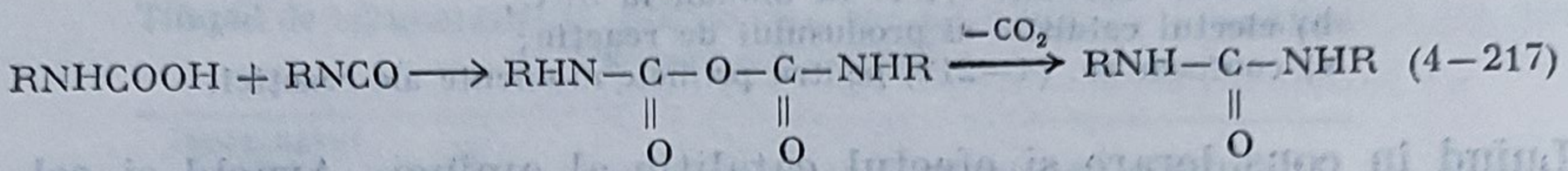
$$RNCO + H_2O \longrightarrow RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow{-H^{\oplus}} RNH\overset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus} \longrightarrow \overset{\ominus}{R}NH + CO_2 \quad (4-214)$$

$$\overset{\ominus}{R}NH + RNCO \longrightarrow R\overset{\ominus}{N}\overset{\underset{O}{\|}}{C}NHR \xrightarrow{+H^{\oplus}} RNHCNHR \quad (4-215)$$

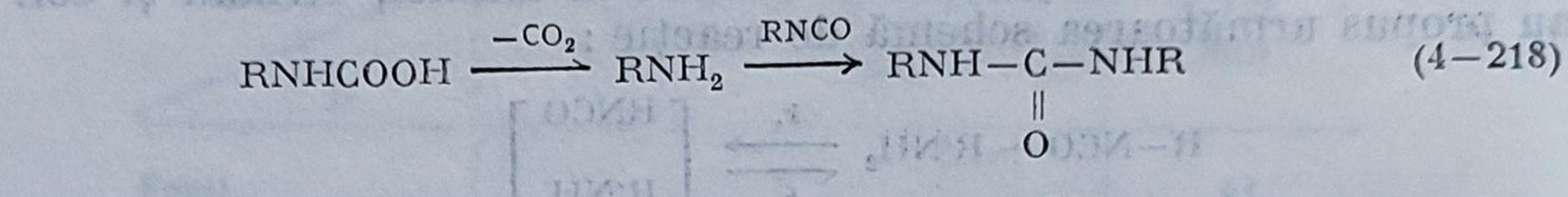
Naegeli şi col. [264] au propus pentru această reacţie, pe baza datelor experimentale, următoarele căi posibile ce vizează în prima etapă formarea acidului carbamic:



$$RNCO + H_2O \rightarrow RNHCOOH \quad (4-216)$$



$$RNHCOOH + RNCO \longrightarrow RHN-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR \xrightarrow{-CO_2} RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR \quad (4-217)$$



$$RNHCOOH \xrightarrow{-CO_2} RNH_2 \xrightarrow{RNCO} RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR \quad (4-218)$$

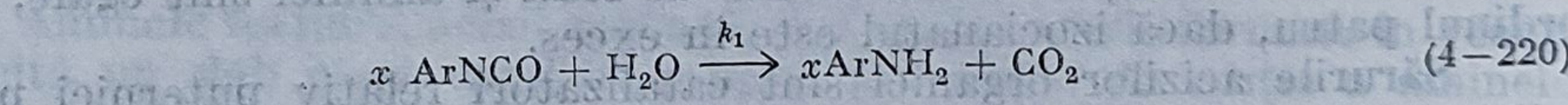
$$RNHCOOH + RNH_2 \longrightarrow RNH\ COO^{\ominus}\overset{\oplus}{R}NH_3 \xrightarrow{-CO_2} 2RNH_2 \quad (4-219)$$

Reacţia (4—217) este favorizată doar dacă acidul carbamic este suficient de stabil pentru a avea timp să adiţioneze la o grupă izocianică, în timp ce ec. (4—218) presupune o descompunere rapidă, astfel încît ureea se formează prin adiţia aminei eliberate. Această cale este de regulă prezentată de cei mai mulţi autori [78] pentru discuţia simplificată a reacţiei izocianat/apă.

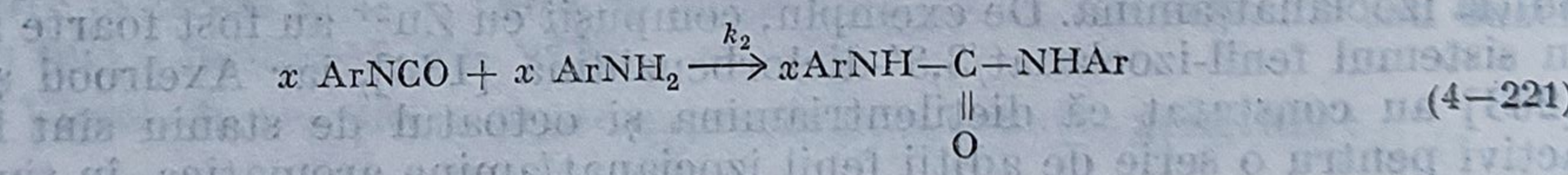
Adiţia aminei la acidul carbamic (4—219) are loc în cazurile în care, datorită împiedicărilor sterice, reacţia izocianat/amină decurge cu viteză mică.

Substituenţii (x) ai nucleelor aromatice (Ar) de la izocianat pot afecta fiecare reacţie din secvenţele prezentate mai sus.

Considerînd de exemplu pe etape ec. (4—218),



$$x\ ArNCO + H_2O \xrightarrow{k_1} xArNH_2 + CO_2 \quad (4-220)$$



$$x\ ArNCO + x\ ArNH_2 \xrightarrow{k_2} xArNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHAr \quad (4-221)$$

dacă $k_1 \gg k_2$, cu un exces de apă se va forma preponderent amina, în timp ce dacă $k_2 \gg k_1$ se va obţine practic ureea drept produs de reacţie unic.

Substituenţii cu efect electromer negativ (—E) măresc capacitatea izocianatului de a adiţiona o moleculă de apă dar aceiaşi substituenţi, de data aceasta la amina formată, îi scad bazicitatea aşa de mult încît adiţia ei la o nouă grupare —NCO va decurge cu o viteză foarte mică ($k_1 > k_2$). Pe de altă parte, substituenţii electronodonori încetinesc viteza de reacţie izocianat/apă, dar pe măsură ce se formează amina, datorită bazicităţii ei crescute, ea va fi rapid adiţionată de grupele —NCO ($k_2 > k_1$).

Într-adevăr, pentru sistemele cu $x = H$, $4-CH_3O$, $4-CH_3$ și $3-CH_3O$, s-au obținut experimental ureele corespunzătoare în cantitate mare, în timp ce în cazul în care $x = 2 - NO_2$ sau $2,4(NO_2)$ produsul major de reacție a fost amina XNH_2 [264].

Cinetica reacției izocianat/apă pare a fi similară cu a celorlalte procese de adiție a compușilor cu hidrogen activ, i.e. izocianat/alcool și izocianat/amină.

Astfel, Morton și col. [265] au arătat că aceasta depinde de concentrația apei (4—328) în conformitate cu ecuația generală:

$$RNCO + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RNCO \cdot H_2O \xrightarrow[k_3]{RNCO} RNH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHR + CO_2 \qquad (4-222)$$

Relația (4—222) a fost confirmată de liniaritatea dependenței $H_2O/k = f\,H_2O$. Din datele tabelei 38 s-a determinat o energie de activare pentru adiția apei la izocianatul de fenil de 46 kJ/mol (11 kcal/mol).

Tabela 38

Adiția apei la izocianatul de fenil[a] [255]

Nr. crt.	H_2O/RNCO	Temperatura °C	$k \times 10^4$ L·mol^{-1} sec^{-1}
1.	4 :1	25	1,42
2.	2 :1	25	0,77
3.	1 :1	25	0,41
4.	1 :1	35	0,73
5.	1 :1	50	1,53

a) 0,5 M izocianat în dioxan.

Shkapenko și col. [266] au constatat o dependență similară a consumului de grupe —NCO față de concentrația inițială a apei, H_2O, pentru sistemul o-tolil izocianat/H_2O/TEA la 80°C, amina avînd rol catalitic.

Cataliza reacției izocianat/apă de către aminele terțiare este bine cunoscută in special în cercetările ce vizează formarea spumelor poliuretanice. Ca și în cazul sistemelor izocianați/alcooli (vezi tabela 16), eficiența catalizei crește o dată cu bazicitatea aminei [267], TEDA (tabela 17) fiind un catalizator de excepție pentru reacția izocianat/apă (tabela 39).

Tabela 39

Reacția izocianatului de fenil[a] cu apa la 23°C [257]

Nr. crt.	Catalizator	$p\,K_b$	$k \times 10^4$ (L/mol.sec)	
			în dioxan	în apă
1.	Reacție necatalizată	—	0,64	0,016
2.	T E A	3,36		0,66
3.	T E D A	5,40	6,0	1,80
4.	N,N′-dimetil piperazină	5,71		0,65
5.	N-etil morfolină	6,49		0,33

a) 0,072 M izocianat, 0,036 M apă, 0,0014 M catalizator.

B. C. U. "GHEORGHE ASACHI" IAȘI

Unele săruri organice de Sn IV, în special acetaţii, s-au dovedit a fi mai activi decît TEDA în sistemul izocianat/apă [268], în timp ce sărurile de Sn^{II} sau Sn^{IV} ale acizilor superiori au fost catalizatori mai puţin eficienţi decît această diamină (tabela 40).

Tabela 40

Activitatea relativă a unor catalizatori pentru reacţia izocianat de fenil/apă în dioxan la 70°C[a)]

Nr. crt.	Catalizator	Eficienţa relativă	Literatură
1.	Reacţie necatalizată	1	[86]
2.	TEA	43	[86]
3.	TEDA	345	[86]
4.	Octoat de Sn^{II}	<345	[258]
5.	Dilaurat de dibutil Sn^{IV}	<345	[258]
6.	Acetat de tributil Sn^{IV}	12700	[86]
7.	Diacetat de dibutil Sn^{IV}	91000	[86]

a) 0,25 M izocianat, 0,25 M apă, 0,025 M catalizator.

4.2.2.2.3. Compuşi macromoleculari poliureici

Poliureele se formează prin reacţiile de poliadiţie ale diizocianaţilor şi diaminelor. În cazul diaminelor alifatice structura produsului final este tridimensională deoarece lanţurile de poliuree sînt reticulate prin punţi biuret (ec. (4—124) şi ec. (4—175)) [37].

Procesele secundare se pot controla prin utilizarea solvenţilor reactivi, cum sînt alcoolii terţiari şi crezolii [269], sau a solvenţilor polari, cum este DMF [270, 271]. Obţinerea unor amestecuri de reacţie omogene în solvenţi polari este esenţială pentru formarea poliureelor cu heterocicluri pe catenă. Astfel Stoicescu-Crivetz şi Brumă [272] au sintetizat în DMF poliuree conţinînd cicluri 1,3,4-oxadiazolice iar Stepanenko şi col. [273] au obţinut în acelaşi solvent poliuree cu cicluri 1,3,5-triazinice. De asemenea, poliuree cu o temperatură de descompunere deosebit de ridicată pentru această clasă (> 350°C), s-au preparat în DMF din MDI şi diimida acidului piromelitic în prezenţa TEA [274].

În unele cazuri, solventul polar participă chiar la procesul de poliadiţie. Sorensen [275] a determinat astfel că DMSO, deşi un solvent aprotic, asigură atomii de hidrogen pentru formarea legăturilor ureice în reacţia dintre diizocianaţi şi acizi monocarboxilici :

$$n\,OCN\text{-}R\text{-}NCO + n\,R'COOH \xrightarrow[m \gg n]{m\ CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}\text{-}CH_3} +NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}+_n + \quad (4\text{—}223)$$

$$+ m\,R'COOCH_2SCH_3 + n\,CO_2$$

Unele săruri organice de Sn IV, în special acetaţii, s-au dovedit a fi mai activi decît TEDA în sistemul izocianat/apă [268], în timp ce sărurile de Sn^{II} sau Sn^{IV} ale acizilor superiori au fost catalizatori mai puţin eficienţi decît această diamină (tabela 40).

Tabela 40

Activitatea relativă a unor catalizatori pentru reacţia izocianat de fenil/apă în dioxan la 70°C[a)]

Nr. crt.	Catalizator	Eficienţa relativă	Literatură
1.	Reacţie necatalizată	1	[86]
2.	TEA	43	[86]
3.	TEDA	345	[86]
4.	Octoat de Sn^{II}	<345	[258]
5.	Dilaurat de dibutil Sn^{IV}	<345	[258]
6.	Acetat de tributil Sn^{IV}	12700	[86]
7.	Diacetat de dibutil Sn^{IV}	91000	[86]

a) 0,25 M izocianat, 0,25 M apă, 0,025 M catalizator.

4.2.2.2.3. Compuşi macromoleculari poliureici

Poliureele se formează prin reacţiile de poliadiţie ale diizocianaţilor şi diaminelor. În cazul diaminelor alifatice structura produsului final este tridimensională deoarece lanţurile de poliuree sînt reticulate prin punţi biuret (ec. (4—124) şi ec. (4—175)) [37].

Procesele secundare se pot controla prin utilizarea solvenţilor reactivi, cum sînt alcoolii terţiari şi crezolii [269], sau a solvenţilor polari, cum este DMF [270, 271]. Obţinerea unor amestecuri de reacţie omogene în solvenţi polari este esenţială pentru formarea poliureelor cu heterocicluri pe catenă. Astfel Stoicescu-Crivetz şi Brumă [272] au sintetizat în DMF poliuree conţinînd cicluri 1,3,4-oxadiazolice iar Stepanenko şi col. [273] au obţinut în acelaşi solvent poliuree cu cicluri 1,3,5-triazinice. De asemenea, poliuree cu o temperatură de descompunere deosebit de ridicată pentru această clasă (> 350°C), s-au preparat în DMF din MDI şi diimida acidului piromelitic în prezenţa TEA [274].

În unele cazuri, solventul polar participă chiar la procesul de poliadiţie. Sorensen [275] a determinat astfel că DMSO, deşi un solvent aprotic, asigură atomii de hidrogen pentru formarea legăturilor ureice în reacţia dintre diizocianaţi şi acizi monocarboxilici :

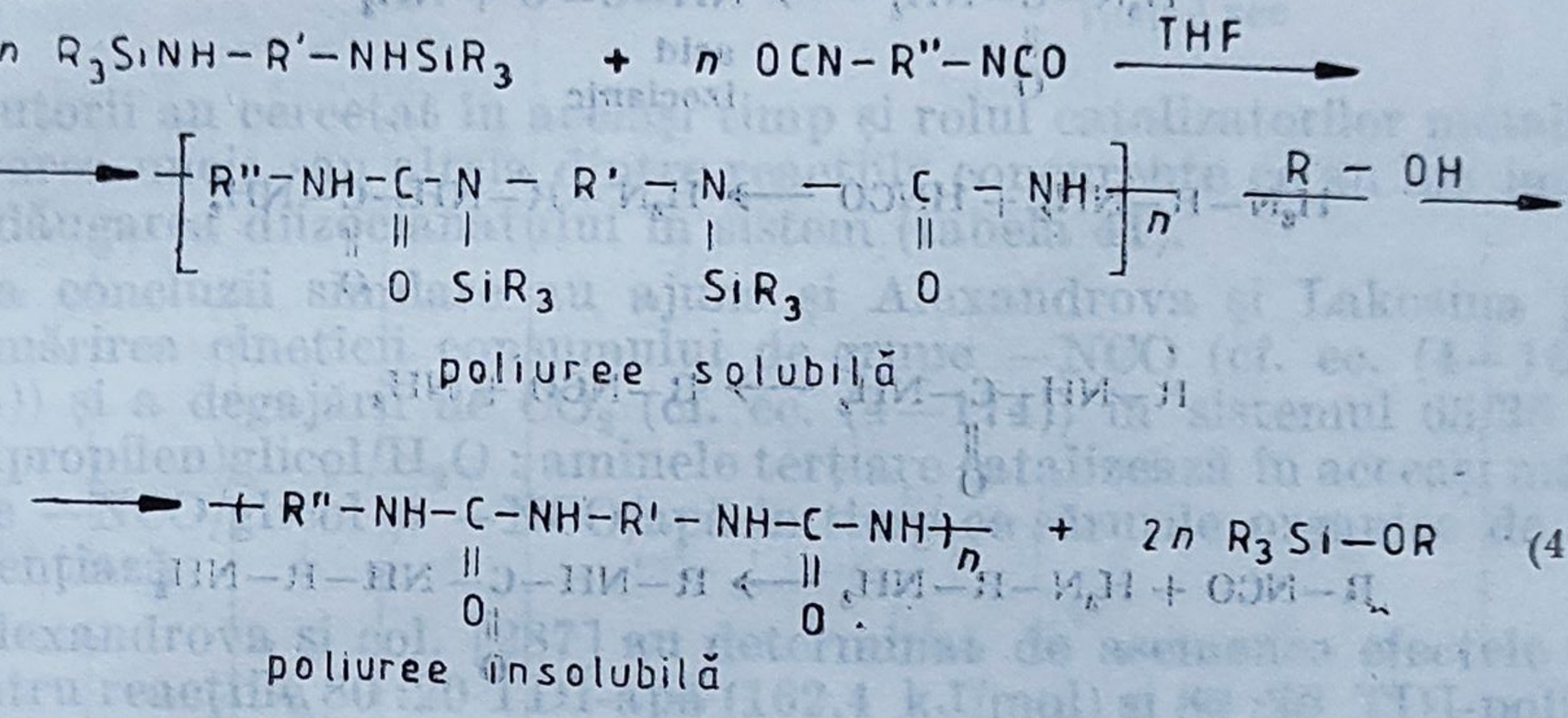
$$n\,OCN\text{-}R\text{-}NCO + n\,R'COOH \xrightarrow[m \gg n]{m\ CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{S}\text{-}CH_3} +NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}+_n + \quad (4\text{—}223)$$

$$+ m\,R'COOCH_2SCH_3 + n\,CO_2.$$

Poliuree predominat lineare se obţin dacă în locul diaminei alifatice, puternic bazică, se utilizează la poliadiţie clorhidratul [276] sau carbamatul corespunzător [277, 278].

Greutatea moleculară a poliureelor lineare este mult influenţată de natura solventului ales drept mediu de reacţie. De exemplu, greutatea moleculară a polimerului obţinut din trans-2,5-dimetil piperazină şi MDI într-un amestec de solvent bun (tetrametil sulfona) şi solvent slab (cloroform) pentru compusul macromolecular a crescut o dată cu conţinutul de tetrametil sulfonă din sistem [279].

Poliureele substituite cu radicalii silanici [280] se pot sintetiza însă în hidrocarburi sau THF (ec. (4—224)) datorită solubilităţii lor în solvenţii organici uzuali, explicabilă prin inexistenţa punţilor de hidrogen la atomii substituiţi. Tratarea cu alcooli precipită poliureea nesubstituită prin refacerea legăturilor de hidrogen.



Cinetica reacţiilor de poliadiţie a diizocianaţilor cu diaminele a fost studiată de Fedotova şi col. [280—284] pentru o serie de monomeri aromatici şi alifatici. Autorii au determinat că pentru sistemele HMDI/diamine aromatice reacţiile au fost de ordinul doi [280], iar pentru sistemele HMDI sau TDI/4,4′-diamino difenil-metan o-toluidină sau o-dianisidină coeficienţii de viteză au variat între $6{,}5 \times 10^{-4}$ şi 0,13 $L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ iar energiile de activare au fost cuprinse între 4,1 şi 6,1 kcal/mol (17,2 şi 28 kJ/mol) [281]. Aminele alifatice terţiare şi o serie de compuşi cu staniu au servit drept catalizatori eficienţi pentru aceste poliadiţii [282]. Conversii coborîte şi mase moleculare mici (trimeri) s-au înregistrat în reacţia HMDI cu 4,4′-diaminodifenil sulfonă. Cînd procesul s-a condus în masă la 150°C, poliureea obţinută a fost reticulată [283]. Pentru alte sisteme însă, de exemplu TDI/dodecametilen diamină la 20°C în clorbenzen, poliureele formate au fost solubile în mediul de reacţie, astfel încît avansarea poliadiţiei s-a urmărit prin modificarea vîscozităţii specifice a polimerului [284].

Poliureele lineare sînt cristaline, au temperaturile de topire foarte apropiate de cele ale poliamidelor analoage şi se pot prelucra sub formă de fibre. De exemplu, poliureea 6,6 obţinută din HMDI şi hexametilen diamină, HMDA, are punct de topire de 270°C, comparabil cu cel al poliamidei 6,6 ($T_t = 265$°C) [10]. Poli(nonan ureea) se topeşte la 240°C şi este mai rezistentă la alcalii decît poliesterii, fiind în acelaşi timp activă faţă de coloranţii acizi [194].

Acest polimer însă, ca o serie întreagă de alte poliuree cristaline pentru fibre sau copoliuree amorfe ce se pot prelucra prin turnare, extrudere, injecţie sau sinterizare, se obţine în practică prin reacţia diaminei corespunzătoare (heptametilen diamina) cu ureea, în masă (topitură) sau solvenţi (de ex. fenol). După degajarea amoniacului la 140—160° (ec. (4—225)), poliadiţia este continuată la 250°C sub vacuum (ec. (4—226)÷ ÷ (4—229)). Poliureea formată se stabilizează în final prin blocarea grupelor terminale active (—NH—CO—NH_2 sau —NCO) cu acizi monobazici sau amide [78].

Se pare că procesul constă într-o poliadiţie în trepte a diaminei la acidul izocianic format din uree la încălzire [194] şi la grupele —NCO apărute la încălzirea amestecului de reacţie peste 200°C:

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \longrightarrow \underset{\text{acid izocianic}}{NH=C=O} + NH_3 \qquad (4-225)$$

$$H_2N-R-NH_2 + HNCO \longrightarrow H_2N-R-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{|}{N}H-C}-NH_2 \qquad (4-226)$$

$$R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \longrightarrow R-NCO + NH_3 \qquad (4-227)$$

$$R-NCO + H_2N-R-NH_2 \longrightarrow R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH_2 \qquad (4-228)$$

$$R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH_2 + HNCO \longrightarrow \underset{\text{poliuree}}{R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2} \text{ etc.} \qquad (4-229)$$

Reacţiile fiind de echilibru este posibilă transureidarea, iar procesele de reticulare sînt minime.

4.2.2.2.4. Poli(uretan-uree)le

Deşi poliureele prezentate mai sus se utilizează în domeniile menţionate, aplicaţiile practice majore ale acestei clase de polimeri nu vizează poliureele pure ci polimerii cu un conţinut variabil de grupe ureice, de genul poli(ester-uretan-uree)-lor sau poli(eter-uretan-uree) lor. Spumele poliuretanice reprezintă un exemplu concludent în acest sens.

Cu toate că cinetica sintezei unor asemenea compuşi macromoleculari este dificil de urmărit, Hartley şi col. [285] au prezentat un studiu de referinţă pentru formarea poli(eter-uretan-uree)lor prin alegerea cantităţii de căldură degajată, volumului de CO_2 eliberat şi a vîscozităţii mediului drept variabile dependente. Aceste date au fost corelate cu analiza la diferite intervale de timp a produsului de reacţie. Creşterea vîscozităţii (determinată cu un vîscozimetru de tip con-disc Shirley-Ferranti) sistemului prepolimer/apă, în care prepolimerul reprezintă un poli(eter-uretan) obţi-

nut din poli (oxipropilen)glicol ($\bar{M} = 2\,000$) și 80 :20 TDI, este ilustrată în figura 15.

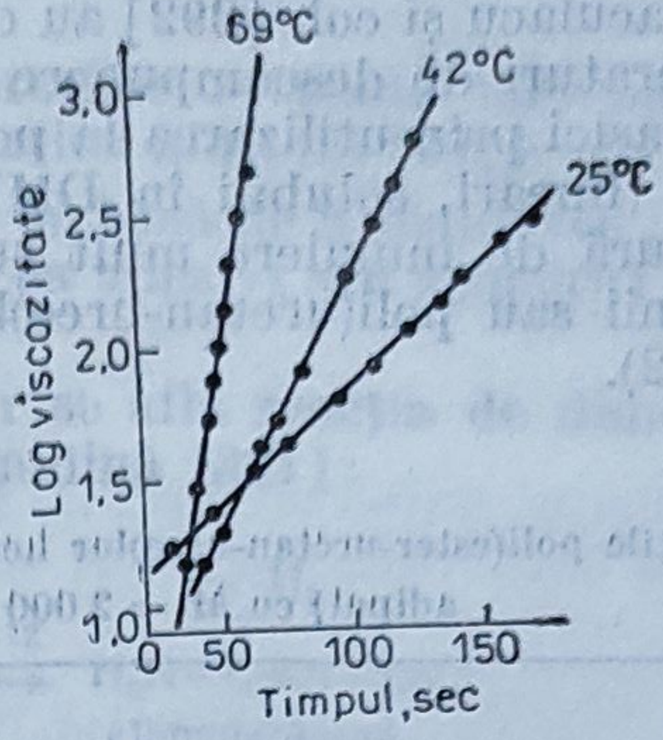


Fig. 15. — Creșterea izotermă a viscozității în sistemul poli(eteruretan)/apă [257].

Autorii au cercetat în același timp și rolul catalizatorilor metalici în promovarea uneia sau alteia dintre reacțiile concurente ce au loc imediat după adăugarea diizocianatului în sistem (tabela 41).

La concluzii similare au ajuns și Alexandrova și Lakosina [286] prin urmărirea cineticii consumului de grupe —NCO (cf. ec. (4—165) și (4—174)) și a degajării de CO_2 (cf. ec. (4—174)) în sistemul 65/35 TDI poli(oxipropilen)glicol/H_2O : aminele terțiare catalizează în aceeași măsură reacțiile —NCO/glicol și —NCO/apă în timp ce sărurile organice de $Sn^{4\oplus}$ le diferențiază.

Alexandrova și col. [287] au determinat de asemenea efectele calorice pentru reacțiile 80 :20 TDI-apă (162,4 kJ/mol) și 80 :20 TDI-poli(oxipropilen)triol (177,9 kJ/mol), considerînd în fiecare caz 2 echivalenți—NCO/mol (ambele reacții se supun unei cinetici de ordinul II pînă la o conversie de circa 50%).

Tabela 41

Vitezele comparative de formare a diferitelor specii chimice în primele 55 sec. în sistemul TDI/triol/H_2O[a)] [275]

Catalizatorul metalic	Părți greutate catalizator	Viteza relativă de formare				
		Uree	Biuret	Uretan	Alofanat	Izocianat
Octoat de Sn^{2+}	0,4	$\geqslant 1$	<1	1	0	0
Dilaurat de dibutil Sn^{2+}	0,1	$\geqslant 1$	1	<1	0	0
Dionil ditiofosfat de Zn^{2+}	0,1	$\geqslant 1$	$\leqslant 1$	$\leqslant 1$	0	0
Octoat de Pb^{2+}	0,1	$\geqslant 1$	0	$\geqslant 1$	0	0

a) 100 părți greutate poli(oxipropilen)triol cu $M = 3.000$, 38 părți (80 :20) TDI, 2,9 părți H_2O, 0,5 părți N,N-dimetil-benzil amină.

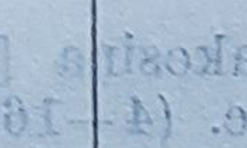
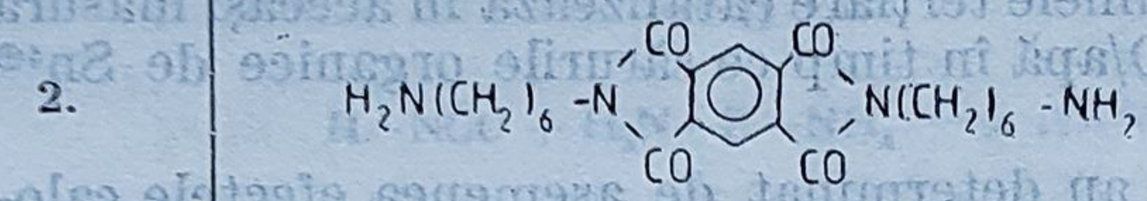
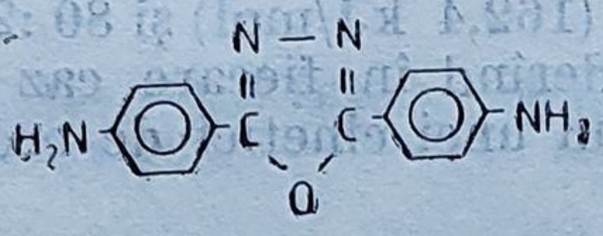
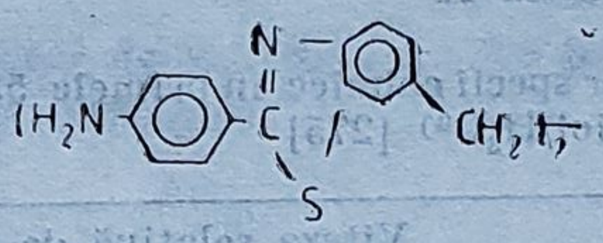
Poli(uretan-uree) cu atomi de metal pe catenă s-au sintetizat de către Matsuda [288—291] prin poliadiția dintre HMDI și sărurile divalente ale acidului monohidroxi-etilftalic urmată de reacția cu bis-uree obținute din etanolamină și diizocianați.

Autorul a remarcat o scădere marcată a vîscozității poli(uretan-uree)lor o dată cu creșterea conținutului de metal din catenă, datorită probabil micșorării numărului de legături de hidrogen intercatenare.

Caraculacu și col. [292] au obținut o serie de poli(ester-uretan-uree) cu temperaturi de descompunere mai mari cu 60—80°C decît a poliuretanilor clasici prin utilizarea la poliadiție a diaminelor heterociclice. Toți polimerii (liniari, solubili în DMF sau DMSO) au avut de asemenea o temperatură de înmuiere mult superioară domeniului în care se topesc poliuretanii sau poli(uretan-uree)le ce nu conțin heterocicluri în catenă (tabela 42).

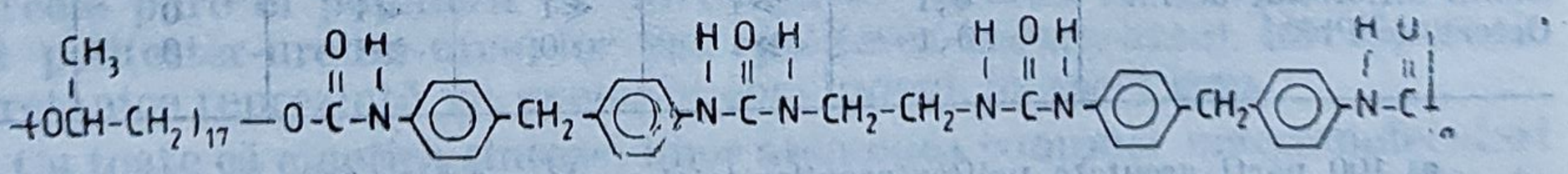
Tabela 42

Proprietățile poli(ester-uretan-uree)lor heterociclice obținute din DBDI, poli(etilenglicol adipat) cu $\overline{M} = 2.000$ și diamine heterociclice [282]

Nr. crt.	Diamina	Proprietățile polimerilor				
		Solubilitatea		T_i °C	T_{desc} °C	Elasticitatea
		DMF	DMSO			
1.		±	+	212—213	280	+
2.		±	+	287—316	290	++
3.		±	+	245—312	280	++
4.		±	±	245—318	280	++

(+) = solubil (±) = solubil la cald.

Poli(eter uretan uree)le de genul celei sintetizate în soluție de Lyman și col. [188] în două trepte [293] plecînd de la poli(propilen glicol) cu $M = 1\,000$, MDI și etilen diamină (4—230),



(4—230)

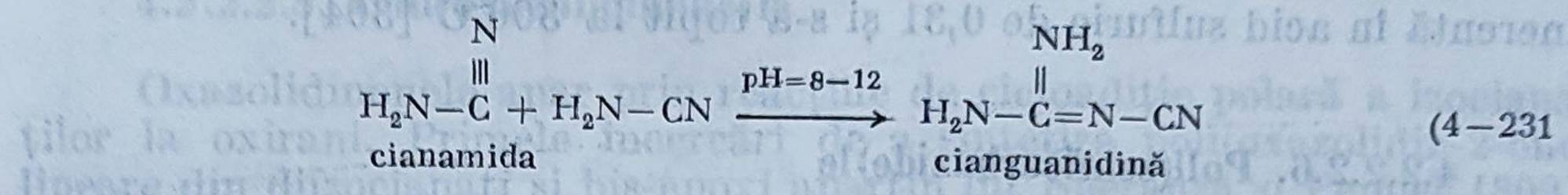
avînd vîscozitatea inerentă în DMF la 30°C de 0,54 (la o concentrație de 0,5 %), s-au dovedit a fi netrombogenice în testele *in vitro* și *ex vivo* [186, 187]. Autorii au fost interesați atît în morfologia acestor copolimeri, dictată în mare măsură de interacțiunile dipolare dintre grupele NH și atomii de oxigen eterici [167, 294] — ce prevalează asupra legăturilor de

hidrogen NH/CO uretanic [188] — evidenţiate în spectrele IR cu transformată Fourier (IRTF) [295], cît şi în structura moleculară a suprafeţelor obţinute, studiată în detaliu prin SEAC (spectroscopia electronică pentru analiza chimică) [296].

Biocompatibilitatea poli(uretan-uree)lor se poate îmbunătăţi prin grefarea cu radiaţii γ a monomerilor acrilici hidrofili [297].

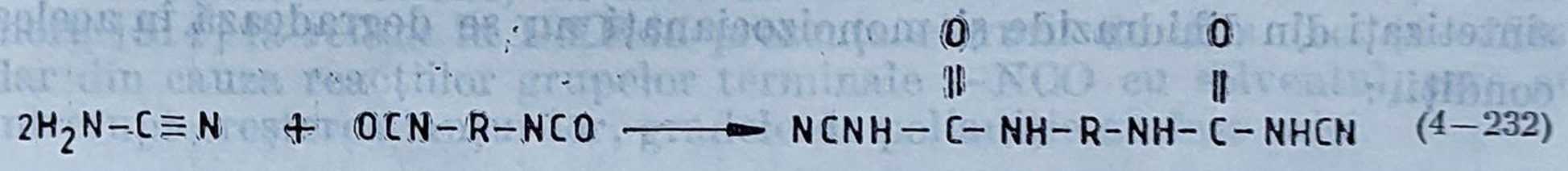
O nouă clasă de poli(uretan-uree), pe bază de N-cian-uree [298], şi-a găsit recent aplicaţii practice în special ca adezivi sau acoperiri anticorozive [299, 300].

La baza poliadiţiei N-cianoureelor se află reacţia de dimerizare în condiţii bazice a cianamidei la cianguanidină [301]:

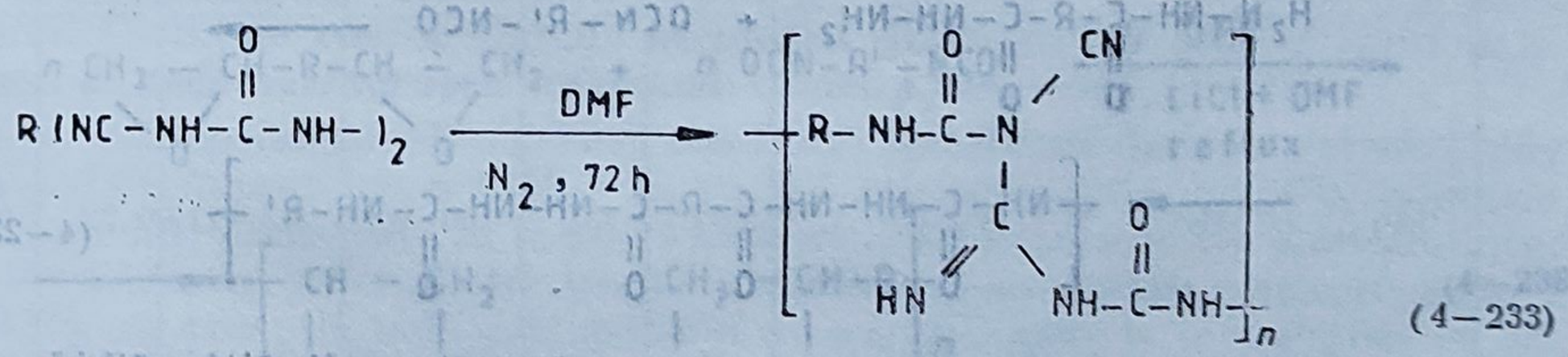


(4—231)

Oligomerii cianoureici se pot sintetiza direct din cianamidă, considerată drept nitrilul acidului carbamic, şi diizocianaţi sau prepolimeri cu grupe —NCO terminale (4—232). În prima fază au loc o poliadiţie a grupelor N-cianoureice şi formarea unui polimer linear a cărui unitate structurală este N,N′-bis-carbamil-N-cianoguanidina (4—233). La timpi mai mari de reacţie se închid ciclurile triazinice (4—234), noua structură fiind reactivă faţă de apă [302]:



(4—232)

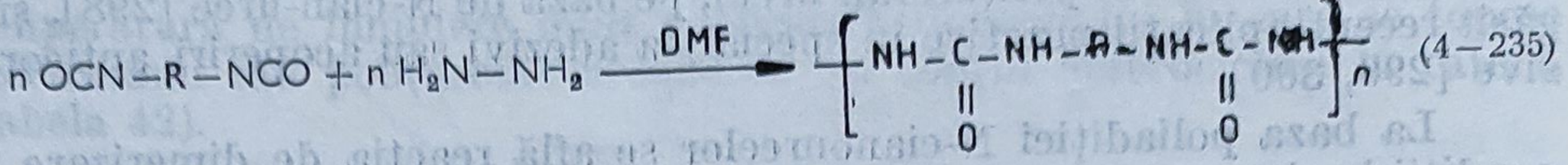


(4—233)

Oligomerii N-cian-ureici s-au dovedit mai reactivi faţă de răşinile epoxidice decît dician-aminele NC—NH—R—NH—NC [303] deoarece întărirea acestora la încălzire prin formarea ciclurilor 1,3 oxazolimidice (vide infra) este însoţită de apariţia structurilor ciclice şi reticulate cf. ec. (4—234).

4.2.2.2.5. Poli(urilene)le

Reacţia de poliadiţie a diizocianaţilor cu hidratul de hidrazină în DMF (4—235) conduce la poliurilene lineare [304, 305]. Reacţia poate avea loc şi într-un amestec dioxan/apă folosind TEA drept catalizator, caz în care se obţin în catenă tot numai grupe ureice [306]:



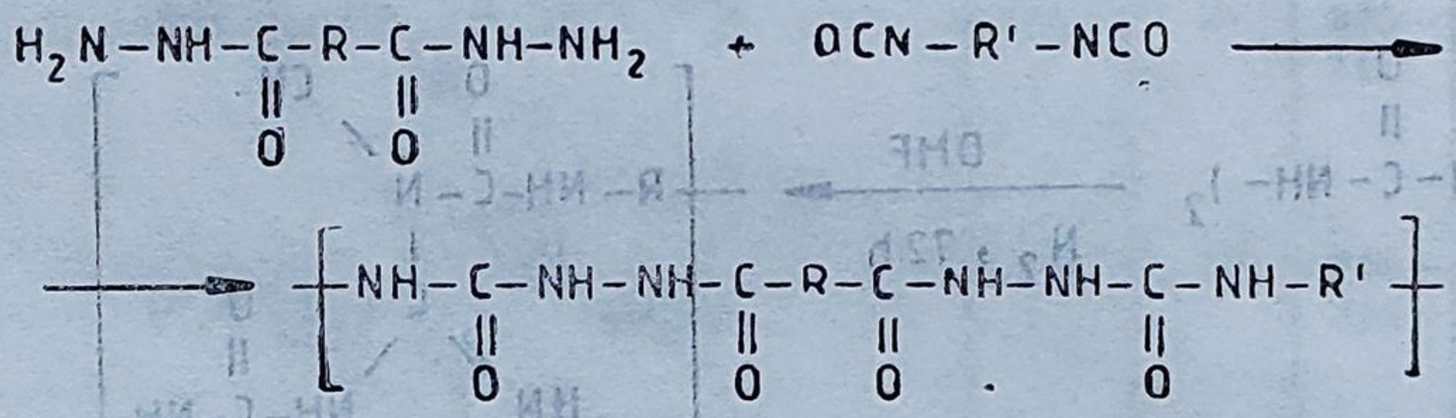
(4—235)

Polimerul sintetizat din TDI şi hidrat de hidrazină a avut o vîscozitate inerentă în acid sulfuric de 0,31 şi s-a topit la 306°C [304].

4.2.2.2.6. Poli(semicarbazide)le

Acești compuși macromoleculari se prepară prin poliadiţia dihidrazidelor la diizocianaţi (4—236).

Prin reacţia dintre hidrazida acidului izoftalic sau hidrazida acidului oxalic şi diizocianaţi în DMSO se formează poli(semicarbazide) solubile din care se pot obţine filme transparente sau fibre [304]. Masa lor moleculară şi conţinutul de azot descresc însă marcant dacă soluţia de polimer este încălzită la temperaturi ce depăşesc 100°C. Compuşii model sintetizaţi din dihidrazide şi monoizocianaţi nu se degradează în aceleaşi condiţii:



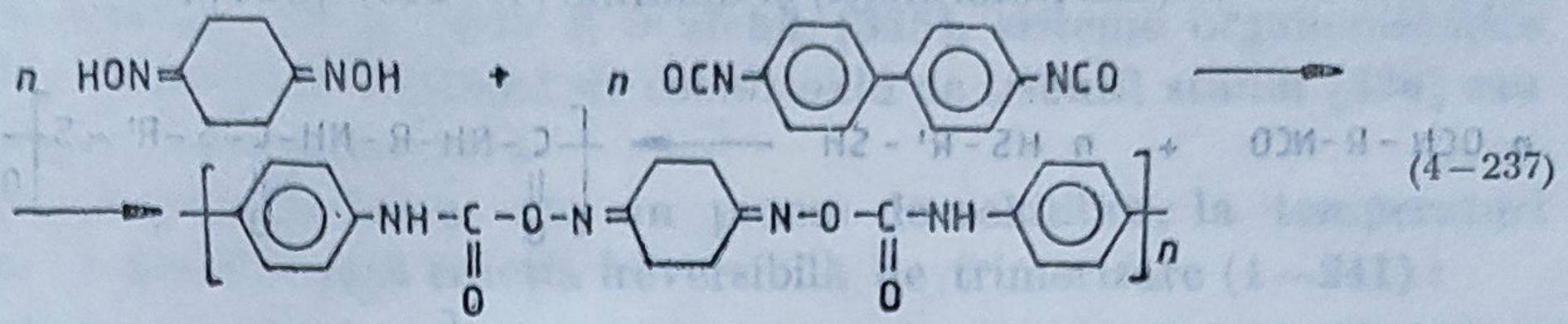
(4—236)

Poli(semicarbazidele) N-substituite rezultă din poliadiţia dihidrazidelor substituite la diizocianaţi. De exemplu, dizaharidele reacţionate (1) cu fenil cloroformiat şi (2) cu diizocianaţi în solvenţi polari aprotici conduc tot la produse lineare solubile [307, 308].

4.2.2.2.7. Poli(O-aciloxime)le

Campbell şi col. [305] au arătat că polimerii de tip oxiiminic se pot sintetiza prin poliadiţia dioximelor la diizocianaţi în DMSO la 80—100°C în prezenţa TEA drept catalizator. Majoritatea produşilor de reacţie au fost oligomeri, cu excepţia poli(aciloximei) derivate din dioxima 1,4-ciclohexandionei şi bifenilendiizocianat (ec. (4—237)) care a avut greutatea moleculară suficient de mare pentru a fi peliculogenă sau filată din soluţie.

Stabilitatea termică a acestor materiale este însă mică (oximele sînt utilizate drept agenţi de blocare a grupelor —NCO din diizocianaţi, vezi 4.2.2.1).



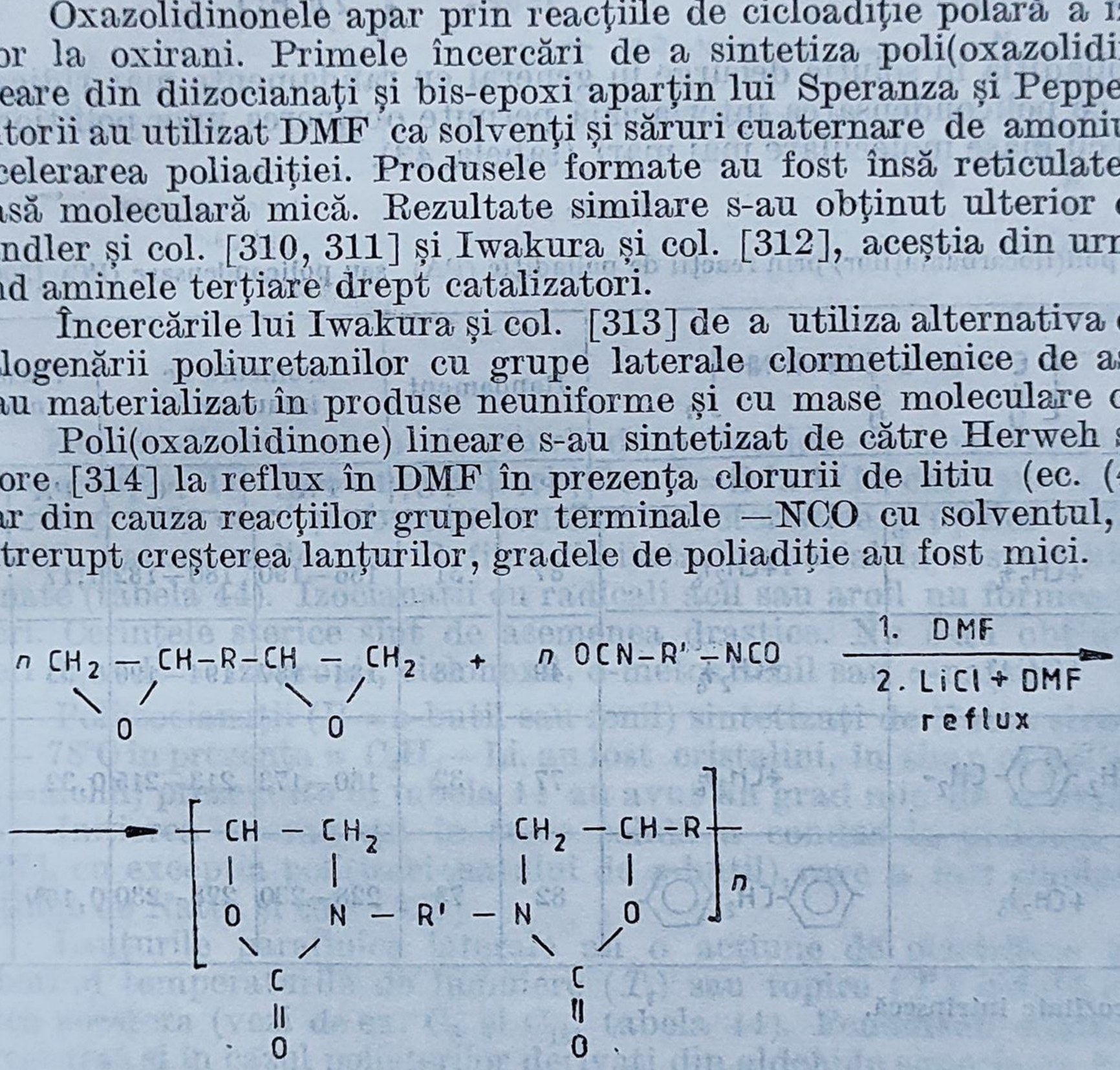
(4—237)

4.2.2.2.8. Poli(oxazolidinone)le

Oxazolidinonele apar prin reacţiile de cicloadiţie polară a izocianaţilor la oxirani. Primele încercări de a sintetiza poli(oxazolidin-2-one) lineare din diizocianaţi şi bis-epoxi aparţin lui Speranza şi Peppel [309]. Autorii au utilizat DMF ca solvenţi şi săruri cuaternare de amoniu pentru accelerarea poliadiţiei. Produsele formate au fost însă reticulate sau cu masă moleculară mică. Rezultate similare s-au obţinut ulterior de către Sandler şi col. [310, 311] şi Iwakura şi col. [312], aceştia din urmă folosind aminele terţiare drept catalizatori.

Încercările lui Iwakura şi col. [313] de a utiliza alternativa dehidrohalogenării poliuretanilor cu grupe laterale clormetilenice de asemenea s-au materializat în produse neuniforme şi cu mase moleculare coborîte.

Poli(oxazolidinone) lineare s-au sintetizat de către Herweh şi Whitmore [314] la reflux în DMF în prezenţa clorurii de litiu (ec. (4—238)) dar din cauza reacţiilor grupelor terminale —NCO cu solventul, care au întrerupt creşterea lanţurilor, gradele de poliadiţie au fost mici.



(4—238)

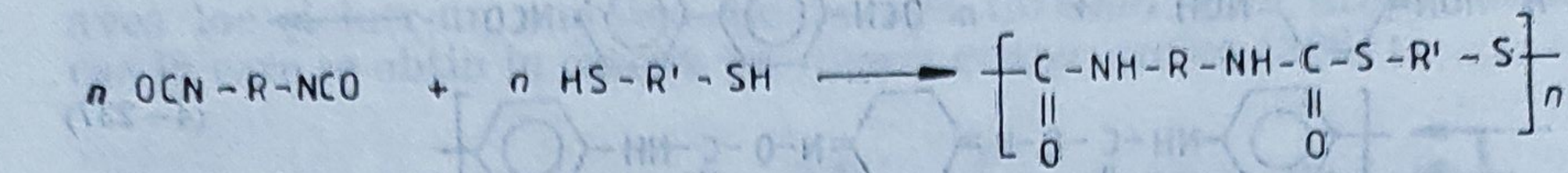
Înlocuirea DMF cu N-metil pirolidonă (NMP) nu a înlăturat aceste neajunsuri [315].

Aceste reacţii de cicloadiţie dipolară reprezintă un exemplu în care poliadiţia diizocianaţilor implică parteneri de reacţie difuncţionali fără atomi de hidrogen labili.

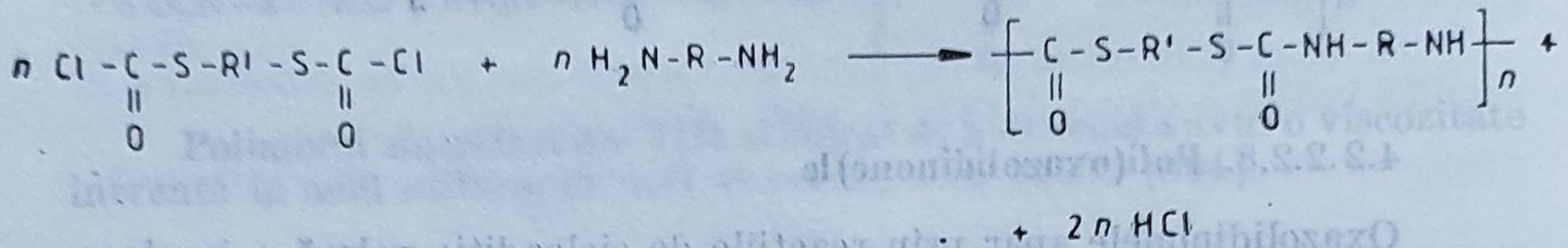
4.2.2.2.9. Poli(tiocarbamaţii)

Poliadiţia dimercaptanilor şi a diizocianaţilor are drept rezultat formarea poli(tiocarbamaţilor), analogii cu sulf ai poliuretanilor.

Poli(tiocarbamaţii) s-au sintetizat atît prin poliadiţia în soluţie a dimercaptanilor la diizocianaţi (4—239) cît şi prin policondensarea interfacială dintre bis(clortioformiaţi) şi diamine (4—240) [316]:



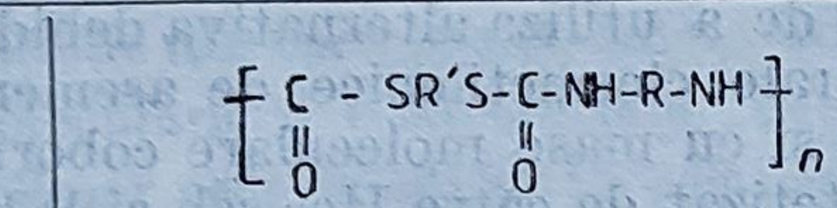
(4—239)



Poliadiţia în soluţie decurge în general cu randamente mai ridicate, în timp ce policondensarea interfacială permite obţinerea unor poli(tiocarbamaţi) cu mase moleculare mai mari (tabela 43).

Tabela 43

Sinteza poli(tiocarbamaţilor) prin reacţii de poliadiţie (PA) sau policondensare (PC) [306]

Nr. crt.			Randament		Domeniu de înmuiere °C		Viscozitate inerentă	
	R'	R	PA	PC	PA	PC	PA	PC
1.	$+CH_2+_4$	$+CH_2+_6$	87	31	186—190	180—182	0,17	0,35
2.	$+CH_2+_5$	$+CH_2+_6$	49	58	184—187	194—196	0,33	1,18
3.	$-CH_2-C_6H_4-CH_2-$	$+CH_2+_6$	77	32	160—173	213—215	0,32	0,50
4.	$+CH_2+_6$	$-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$	82	73	228—230	228—230	0,16[a)]	0,30[a]

a) vîscozitate intrinsecă.

4.2.2.2.10. Homopoliadiţia izocianaţilor

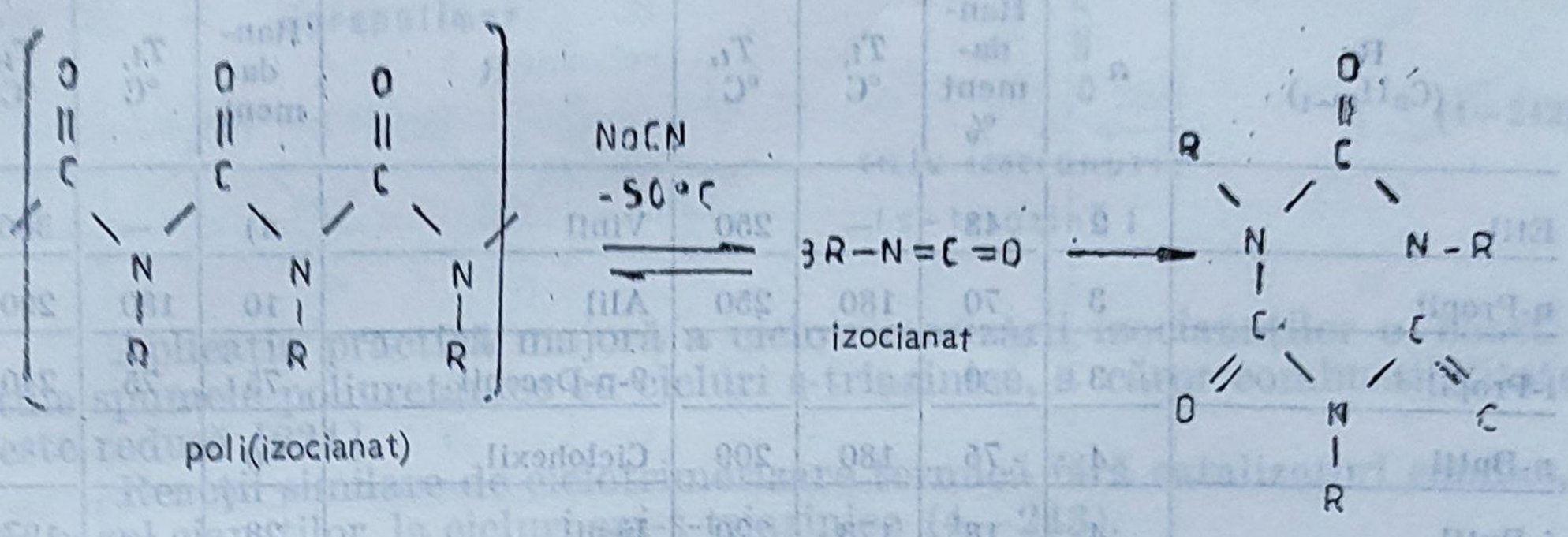
4.2.2.2.10.1. Reacţii de poliadiţie anionică. Ciclotrimerizarea

Deşi reacţia de trimerizare a izocianaţilor (4—130) a fost descoperită de Würtz [317], cu aproape 150 de ani în urmă, cei dintîi homopolimeri ai izocianaţior au fost sintetizaţi de Shashoua şi colab. [318], în 1959, iar primii poliuretani cu cicluri s-triazinice (izocianuraţi) s-au obţinut, doi ani mai tîrziu de către Burkus [319].

Poliizocianţii se formează la temperaturi joase (—40 ÷ —78°C), în solvenţi polari aprotici, în prezenţa catalizatorilor de polimerizare anionică

[7], de exemplu sărurile metalelor alcaline, în particular NaCN [318—322], amine, de exemplu urotropina [323], azide [324], derivaţi organometalici RLi sau RNa, unde R = alchil [325], sisteme organometalice complexe, de exemplu naftenat de cobalt/oxid de tributil staniu [326] sau sub acţiunea radiaţiilor [327].

Deoarece poliadiaţia este un proces de echilibru, la temperaturi mai mari este favorizată reacţia ireversibilă de trimerizare (4—241):



(4—241)

Homopolimerii au o structură de poliamidă—1 evidenţiată prin spectroscopia IR (prezenţa absorbţiilor C=O la 1710 cm^{-1} şi —CO—N< la 1280 şi 1390 cm^{-1} şi absenţa benzilor caracteristice grupelor —NH— şi —NCO, natura radicalilor R fiind limitată în special la resturi hidrocarbonate (tabela 44). Izocianaţii cu radicali acil sau aroil nu formează polimeri. Cerinţele sterice sînt de asemenea drastice. Nu s-au obţinut polimeri dacă R = izopropil, ciclohexil, o-metoxifenil sau α-naftil.

Poliizocianaţii (R=*n*-butil sau fenil) sintetizaţi de Natta şi col. [325] la — 78°C în prezenţa *n* C_4H_9—Li, au fost cristalini, în timp ce poliamidele (R=alchil) prezentate în tabela 44 au avut un grad mic de cristalinitate.

Iniţierea cu radiaţii în stare solidă a condus la polimeri amorfi [327], cu excepţia poli(izocianatului de *n*-butil), care a fost similar cu cel obţinut de Natta şi col. [325].

Lanţurile parafinice laterale au o acţiune de plastifiere internă, coborînd temperaturile de înmuiere (T_i) sau topire (T_t) o dată cu creşterea acestora (vezi de ex. C_3 şi C_{18}, tabela 44). Fenomene similare s-au înregistrat şi în cazul polieterilor derivaţi din aldehide superioare începînd cu C_4 (cap. 4.3.1).

Configuraţia într-o serie de solvenţi a poli(alchil-izocianaţi)lor se aseamănă cu cea a poli(α-amino acizi)lor, adoptînd o formă α-elicoidală.

Goodman şi Chen [328, 329] au preparat poliizocianaţi optic-activi plecînd de la (+)-2-fenil propil izocianat şi (s)—(+)-2 metil butil izocianat. Activitatea optică a compuşilor macromoleculari a fost în aceste cazuri mai puternică decît a monomerilor corespunzători datorită perturbaţiilor de simetrie provocate de substituenţi.

Stabilitatea termică a poliamidelor —1 obţinute prin poliadiţia anionică a alchil-izocianaţilor este mică ($T_{descq} \leqslant 140°C$) [330, 331] şi, în

conformitate cu ec. (4—241), produşii principali de descompunere sînt monomerii (în cazul poliizocianaţilor aromatici) sau trimerii ciclici (izocianuraţii) corespunzători (în cazul poliizocianaţilor alifatici) [320].

Tabela 44

Poliamide-1 obţinute în DMF la —50°C prin poliadiţia monoizocianaţilor R-NCO catalizată de NaCN [310]

R (C_nH_{2n-1})	n	Randament %	T_i, °C	T_t, °C	R	Randament	T_i, °C	T_t, °C
Etil	2	48	—	250	Vinil	a)	—	300
n-Propil	3	70	180	250	Alil	10	180	290
i-Propil	3	0			9-n-Decenil	75	75	240
n-Butil	4	75	180	209	Ciclohexil	0		
i-Butil	4	18	173	220	Fenil	28	—	197
n-Amil	5	67	145	209	Benzil	50	—	250
n-Hexil	6	85	120	195	m-Tolil	60	—	200
n-Heptil	7	59	100	180	p-Tolil	25	—	—
n-Nonil	9	100	—	—	o-Metoxifenil	0		
n-Undecil	11	70	45	155	p-Metoxifenil	35	—	214
n-Octadecil	18	2	40	94	α-Naftil	0		

a) poliadiţie + ciclopoliadiţie, polimer reticulat, vezi 4.2.2.10.2.

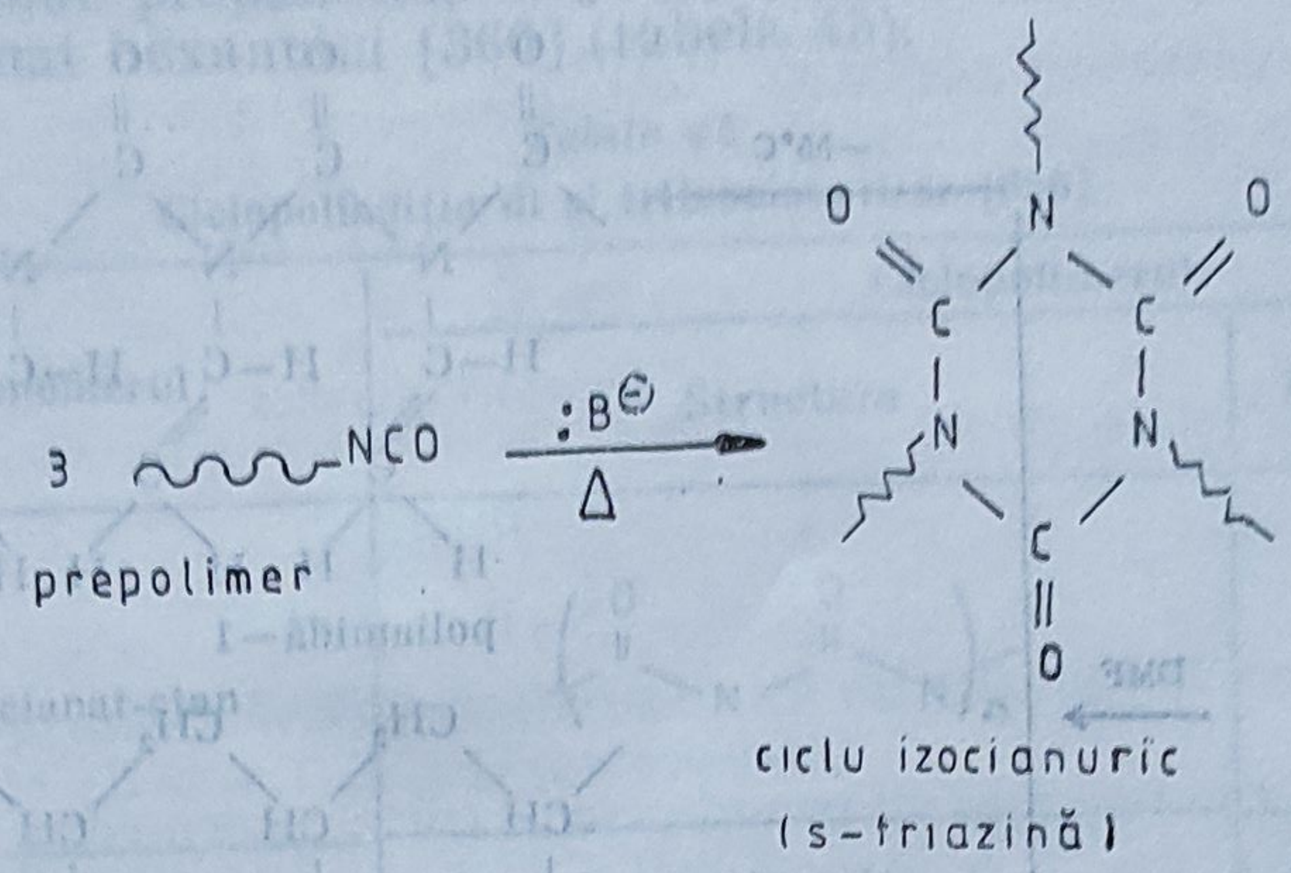
Această instabilitate a poliizocianaţilor, impediment major pentru aplicarea în practică a poliamidelor —1, a fost utilizată în procesele tipografice de Levine şi col. [332] pentru conceperea unor rastere cu fascicule de electroni de 5 KeV cu o viteză de rulare de 10 cm/s.

Homopoliadiaţia anionică a diizocianaţilor conduce la produse reticulate. Din tetrametilen diizocianat în DMF se formează homopolimer cu o conversie de 100 %, în timp ce di- şi respectiv trimetilen diizocianatul dau ciclopolimeri.

Metilen diizocianaţii formează de asemenea homopolimeri, dar, deoarece la contactul acestui monomer cu DMF au loc reacţii violente, poliadiţia s-a condus în toluen [333].

Ciclotrimerizarea izocianaţilor este catalizată în particular de amine terţiare, diferite săruri ale acizilor organici, compuşi zwitter-ionici sau combinaţii ale acestora [334—343]. Radicalul R din R—NCO de regulă este un prepolimer, de ex. poliester [344, 345], polioli, epoxizi [344,

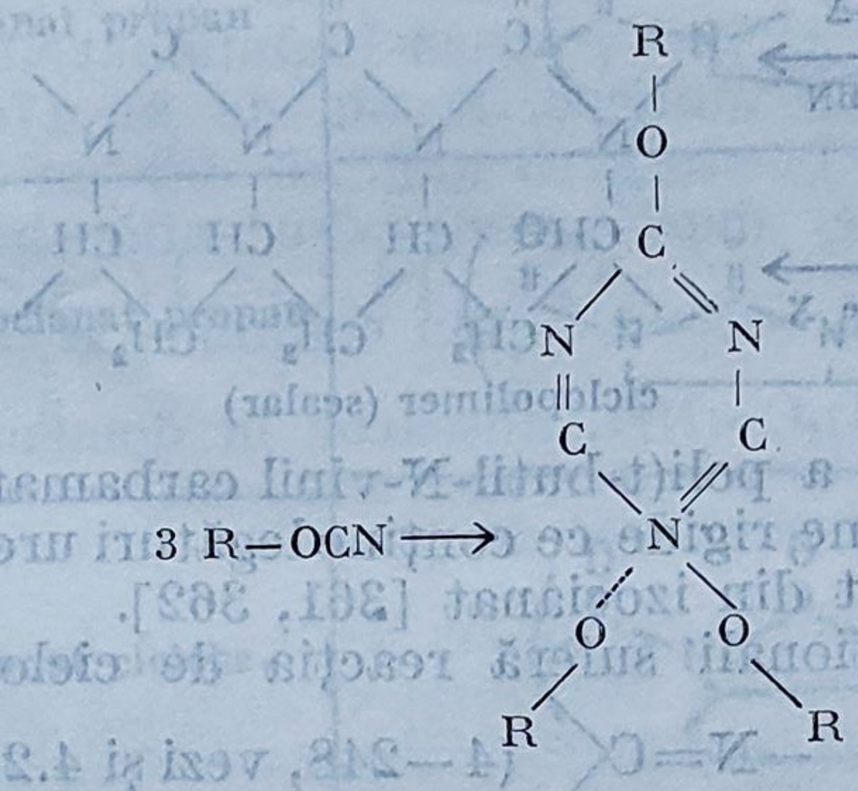
346—354], imide [346, 355] sau carbodiimide (vezi cap. 4.4) [356, 357]:



(4—242)

Aplicaţia practică majoră a ciclotrimerizării izocianaţilor o constituie spumele poliuretanice cu cicluri s-triazinice, a căror combustibilitate este redusă [234].

Reacţii similare de ciclotrimerizare termică fără catalizatori conduc, în cazul cianaţilor, la cicluri oxi-s-triazinice (4—243).

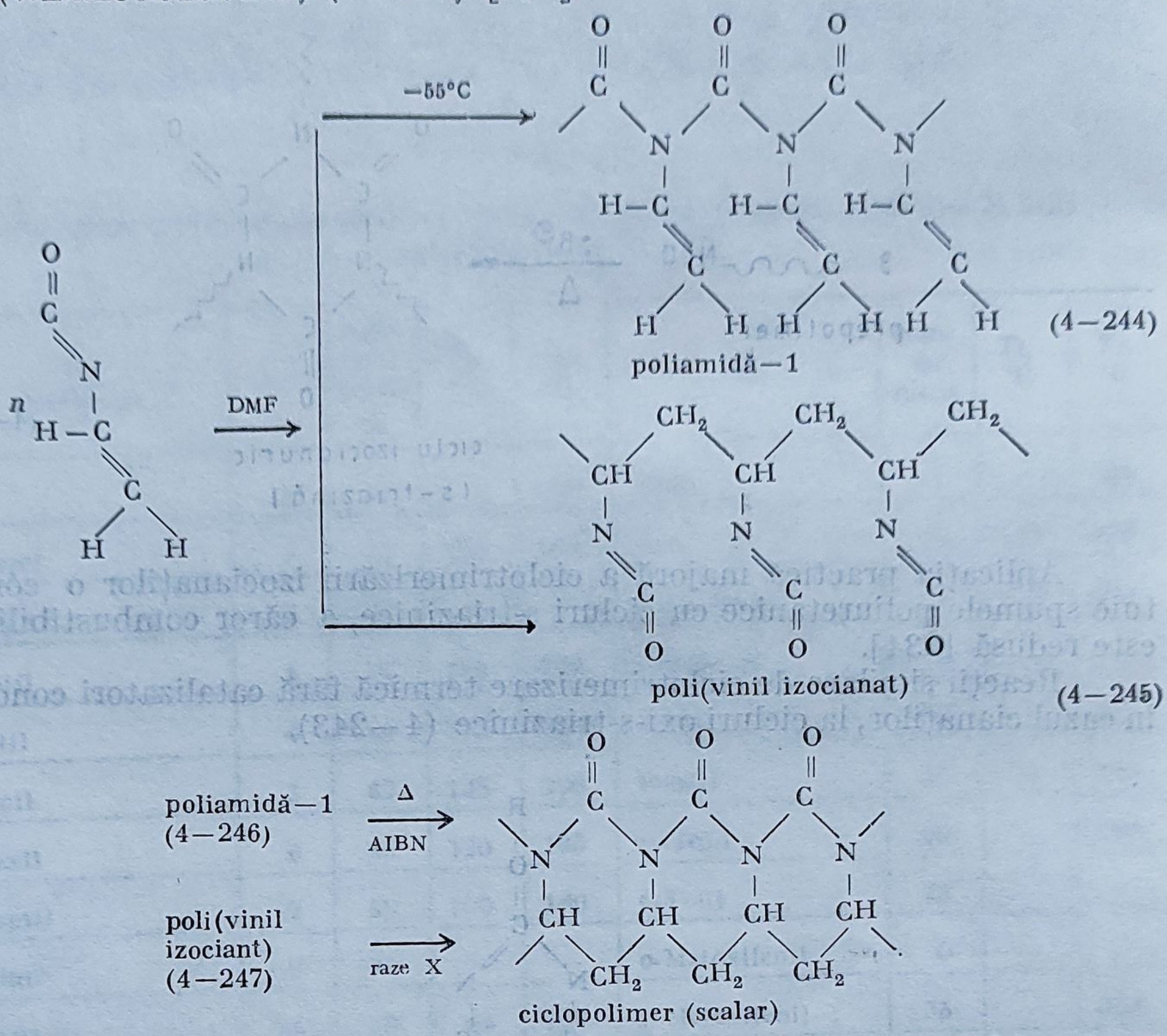


(4—243)

4.2.2.2.10.2. Ciclopoliadiţia izocianaţilor

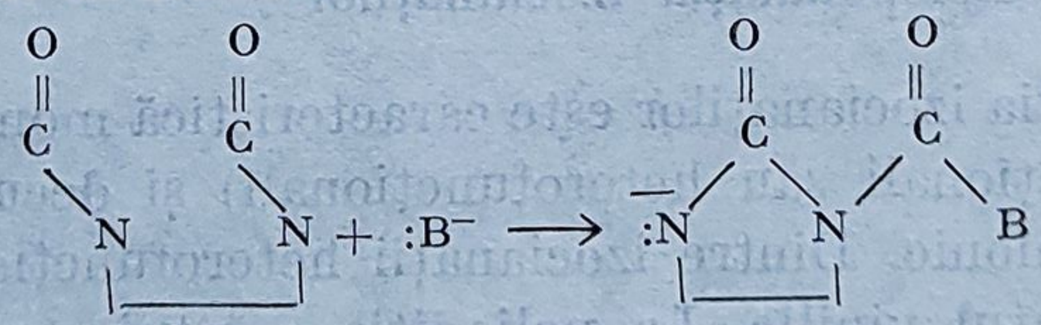
Ciclopoliadiţia izocianaţilor este caracteristică monomerilor polifuncţionali (homofuncţionali sau heterofuncţionali) şi decurge de asemenea prin mecanism anionic. Dintre izocianaţii heterofuncţionali cel mai studiat a fost derivatul vinilic. La poliadiţia acestuia în solvenţi aprotici polari (DMF sau dimetilacetamidă — DMAA), utilizînd NaCN drept catalizator, reacţia decurge prin atacul anionului asupra grupării —NCO, dacă temperatura este suficient de coborîtă (—55°C), cu formarea poliamidei—1 corespunzătoare (ec. (4—244)), sau prin deschiderea dublei legături vinilice dacă procesul este condus la 20°C (ec. (4—245)) [358—360]. Încălzirea poliamidei obţinute în DMAA, cu sau fără AIBN, sau expunerea la lumină UV determină ciclizarea lanţurilor (4—246) [360].

Ciclopolimerii se formează de asemenea prin iradierea cu raze X a poli(vinilizocianatului) (4—247) [327].

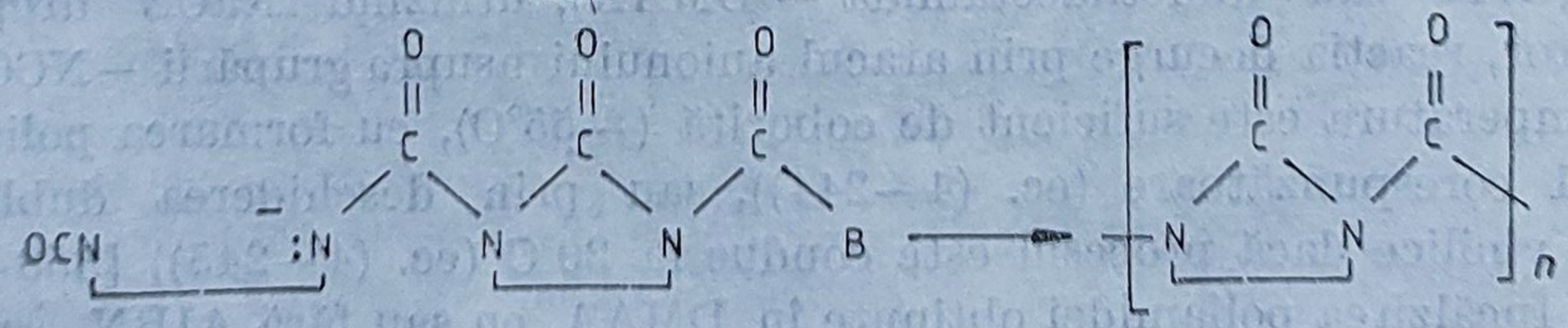


Piroliza la 185—200°C a poli(t-butil-N-vinil carbamat)ului are drept rezultat formarea unei spume rigide ce conține legături ureice ciclice similare ciclopolimerului derivat din izocianat [361, 362].

Monomerii homofuncționali suferă reacția de ciclopoliadiție prin desfacerea legăturii duble $-N=C\langle$ (4—248, vezi și 4.2.2.2.10.3) [333, 363, 364]. Un exemplu îl constituie ciclopoliadiția 1,2 diizocianat etanului în DMF catalizată de NaCN.



(4—248)

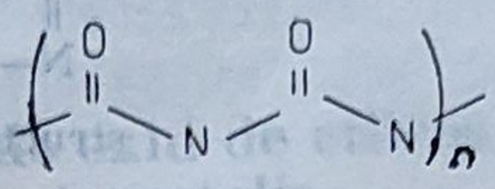
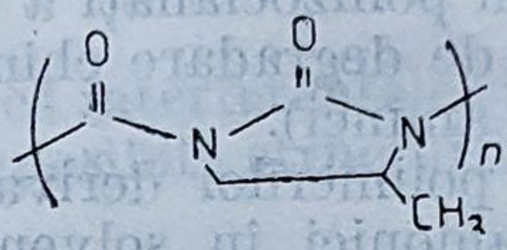
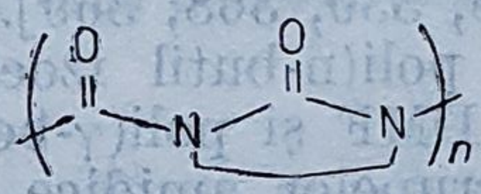
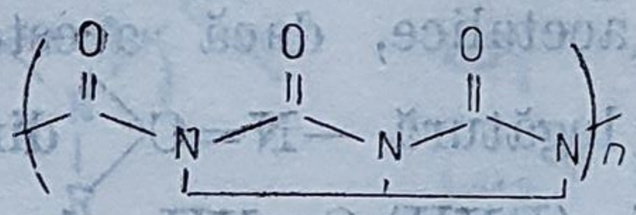
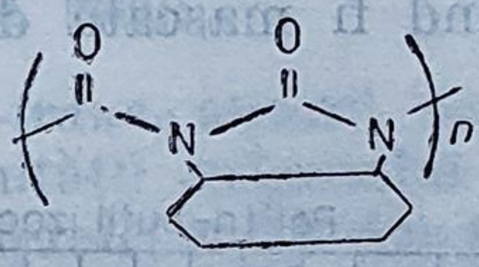
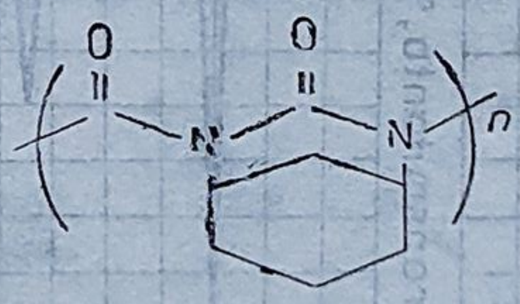


(4—249)

Compuși macromoleculari similari s-au obținut prin ciclopoliadiția 1,2,3, triizocianat propanului, 1,2-diizocianat ciclohexanului [364—367] și 1,3 diizocianat hexanului [366] (tabela 45).

Tabela 45

Ciclopoliadiția di și triizocianaților [356]

Nr. crt.	Monomerul	Ciclopolimerul		
		Structura	T_t, °C	η_{pr} a)
1.	1,2-Diizocianat-etan		365	0,85
2.	1,2-Diizocianat propan		287	1,35
3.	1,3-Diizocianat propan		420—425	—
4.	1,2,3-Triizocianat propan		365—400	0,28 b)
5.	1,2-Diizocianat ciclohexan		303	0,38
6.	1,3-Diizocianat ciclohexan		224—265	0,10

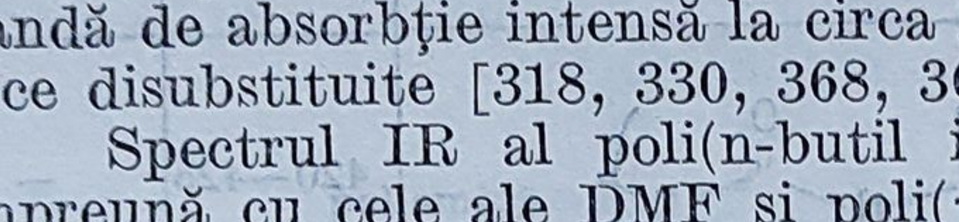
a) $\eta_{pr} = \ln \eta_{rel}/C$; determinat în amestec tetracloretan : fenol = 40 :60 (g/g), C = 0,5 %.

b) determinat în H_2SO_4.

4.2.2.2.10.3. Structura chimică, configurația și conformația poliizocianaților

Deși în reacțiile grupelor —N=C=O catalizate de baze se desface aproape exclusiv dubla legătură N=C, în cazul poliadiției există și poten-

ţialul propagării procesului prin intermediul legăturii carbonilice $\rangle C=O$, cu apariţia structurilor acetalice [331]:



(4—250)

(4—251)

Posibilitatea încatenării pseudoureice (prin intermediul grupei carbonilice, deci acetalice) în poliizocianaţi a fost postulată de Iwakura şi col. [368] pe baza datelor de degradare chimică a acestor polimeri (în DMF, în prezenţa di-n-butil aminei).

Spectrele IR ale polimerilor derivaţi din monoizocianaţi, sintetizaţi cu diferiţi iniţiatori anionici în solvenţi polari sau nepolari, conţin o bandă de absorbţie intensă la circa 1700 cm^{-1} atribuită structurilor amidice disubstituite [318, 330, 368, 369].

Spectrul IR al poli(n-butil izocianat)ului se prezintă în fig. 16, împreună cu cele ale DMF şi poli(γ-benzil-L-glutamat)ului pentru compararea absorbţiilor grupelor amidice. Banda de la 1700 cm^{-1} este o indicaţie puternică pentru încatenarea amidică dar nu exclude coexistenţa structurilor acetalice, dacă acestea se află într-o proporţie foarte mică. Dubla legătură $-N=C\langle$ din cetimine, $R_2C=NH$, sau din derivaţii guanidinei, $(RNH)_2C=NH$, absoarbe în domeniul 1600—1680 cm^{-1} [370—372], putînd fi mascată de grupele $\rangle C=O$ prezente în concentraţie mare.

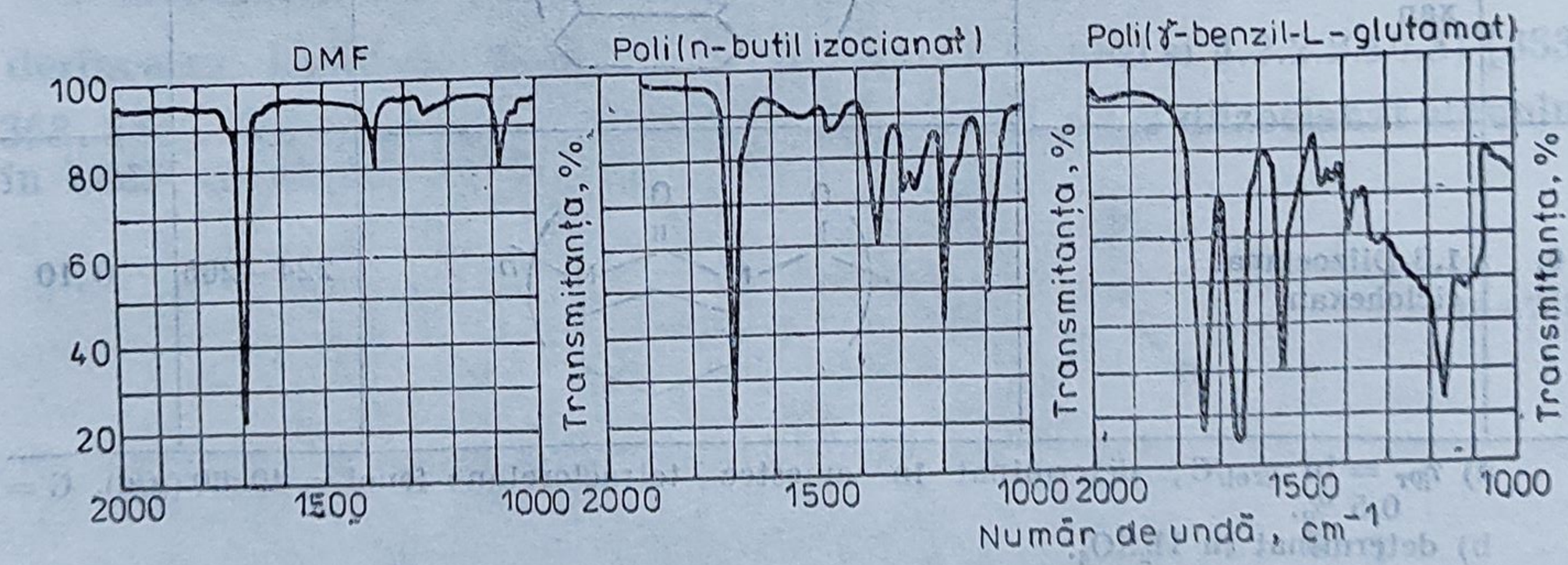
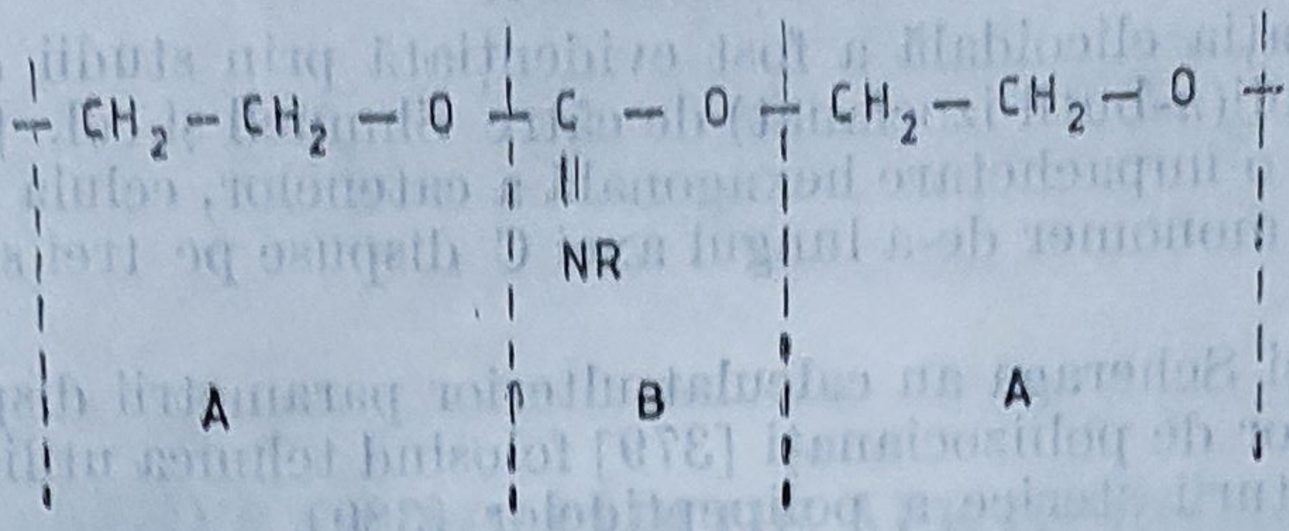


Fig. 16. — Absorbţiile în IR ale DMF, poli(*n*-butil izocianat)ului şi poli(benzil-L-glutamat)ului [358].

Furukawa şi col. [373—375] au demonstrat însă, indirect, încatenarea acetalică prin sintetizarea unor copolimeri ai oxidului de etilenă cu izocianaţii aromatici (via poliadiţia cationică).

Degradarea chimică a evidenţiat apariţia structurilor de tipul:



(4—252)

în care A reprezintă unităţile de oxid de etilenă iar B cele ale izocianatului aromatic (R = — C_6H_5) legat acetalic.

Prima configuraţie moleculară a poli(*n*-alchil izocianaţilor) a fost sugerată de Schneider şi col. [376].

Autorii au speculat faptul că interferenţele sterice (dintr-o înlănţuire în întregime poliamidică) fac imposibile structurile planare *trans* (fig. 17) sau *cis-trans* (fig. 18).

În primul caz (*trans*) grupele alchilice ca şi cele carbonilice sînt aşezate la distanţe mult prea mici faţă de cele permise de razele van der Waals.

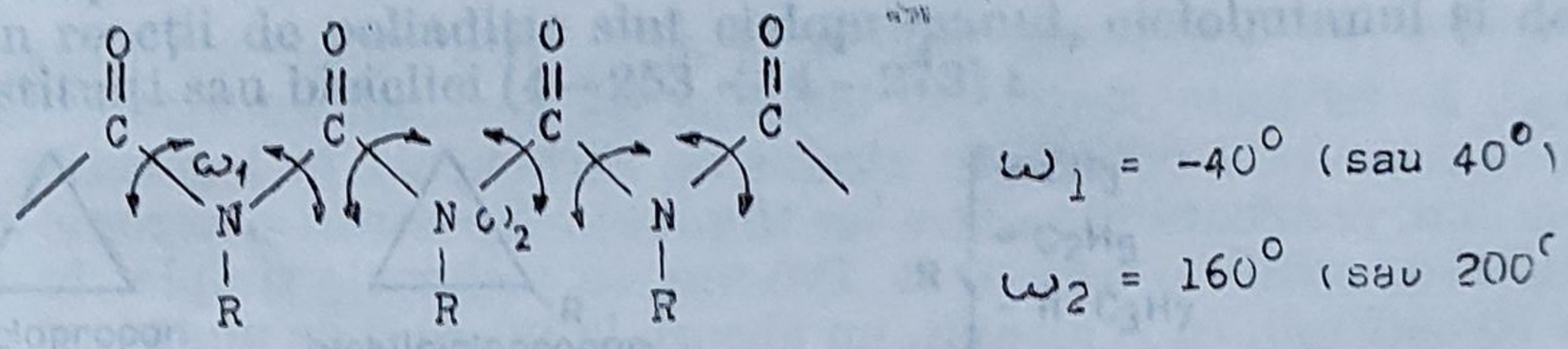


Fig. 17. — Configuraţia *trans* [366]. Valorile unghiulare (Scheraga şi col. [369]).

Considerînd structura *cis-trans*, autorii au subliniat împiedicările sterice ce apar datorită proximităţii oxigenului carbonilic şi carbonului metilenic din grupele alchilice laterale, arătînd în acelaşi timp că ecranarea catenei macromoleculare polare de către acestea din urmă facilitează solvirea poli(izocianaţilor) alifatici în solvenţi nepolari.

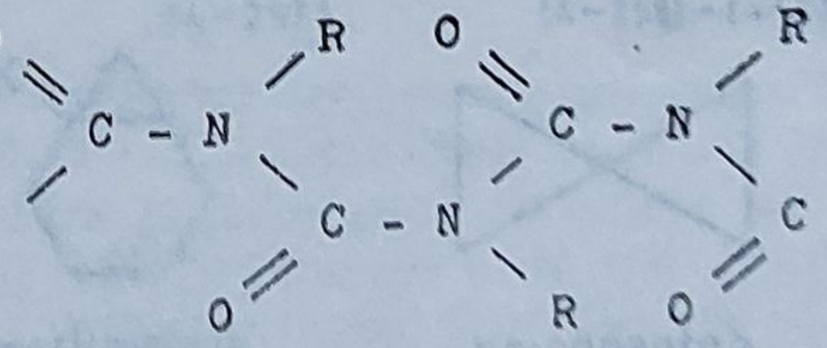


Fig. 18. — Conformaţia *cis-trans* [366]. Valorile unghiulare şi distanţele interatomice (Scheraga şi col. [369]).

Yu, Bur şi Fetter [377] au propus o conformaţie elicoidală a moleculelor extinse (batoane) cu configuraţia *cis-trans*, ce apare prin rotiri parţiale ale lanţului macromolecular în jurul legăturilor $=C-N\langle$ astfel încît împiedicările sterice dintre oxigenul carbonilic şi grupele laterale sînt reduse la minimum. O asemenea conformaţie corespunde rezultatelor măsurătorilor electro-fizice, care au arătat că momentul dipolar $\mu = 0$,

tocmai prin anularea sumei momentelor dipolare elementare, $\Sigma \mu^0 e_1 = \mu_1 = 0$, datorită schimbării de semn la rotire.

Conformaţia elicoidală a fost evidenţiată prin studii de difracţie a razelor X în poli(*n*-butil izocianat) de către Shmuell şi col. [378]. Autorii au determinat o împachetare hexagonală a catenelor, celula unitară avînd opt unităţi de monomer de-a lungul axei C dispuse pe trei spire ale elicei (spirala 8_3).

Traxell şi Scheraga au calculat ulterior parametrii dispunerii elicoidale a lanţurilor de poliizocianaţi [379] folosind tehnica utilizată la determinarea structurii sterice a polipeptidelor [380].

Rezultatele au indicat tot o spirală 8_3, cu unghiurile şi distanţele prezentate în figurile 17 şi 18.

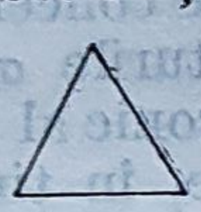
4.3. REACȚIILE DE POLIADIȚIE ALE HIDROCARBURILOR CICLICE ȘI ALE HETEROCICLURILOR CU OXIGEN ȘI SULF

4.3.1. Poliadiția prin deschidere de inel a hidrocarburilor ciclice

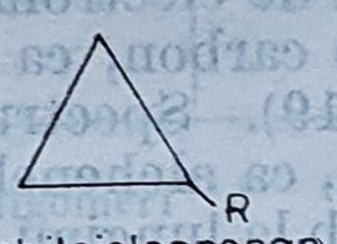
Forța motrice care determină deschiderea ciclurilor o constituie — după cum s-a subliniat anterior — tensiunea Baeyer. În cele ce urmează se vor discuta atît reacțiile de poliadiție ale cicloparafinelor cît și cele prin deschidere de inel a cicloolefinelor, ultimul proces avînd deja însemnate aplicații în tehnologia elastomerilor.

4.3.1.1. Poliadiția prin deschidere de inel a parafinelor ciclice

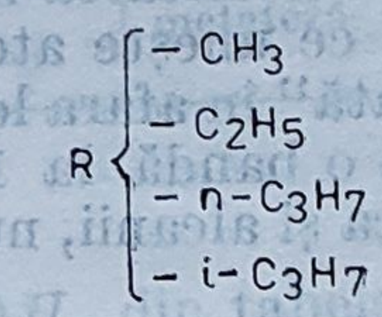
Cicloparafinele (cicloalcanii) care conduc la compuși macromoleculari prin reacții de poliadiție sînt ciclopropanul, ciclobutanul și derivații lor substituiți sau biciclici (4—253 ÷ 4—273) :

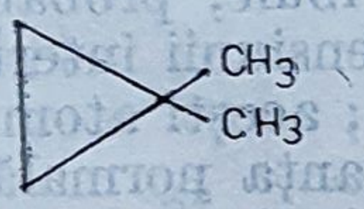


ciclopropan
(4-253)

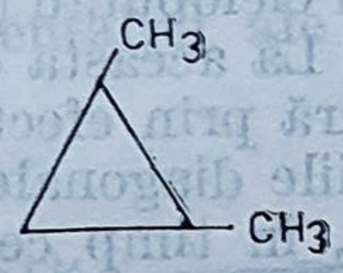


alchilciclopropan
(4-254)

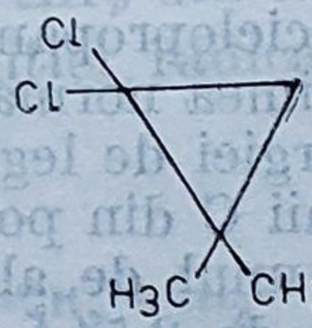




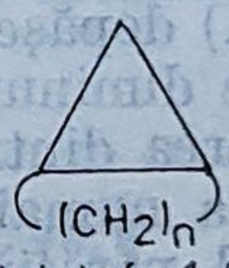
1.1. dimetil ciclo-propan
(4-255)



1.2. dimetil ciclo-propan
(4-256)

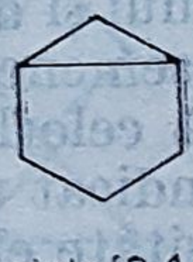


1.1. diclor 2,2 dimetil ciclopropan
(4-257)

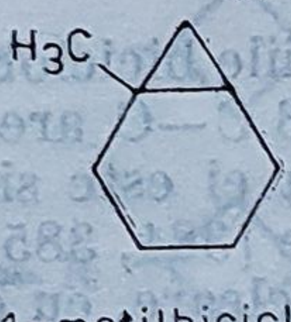


biciclo[n.1.0]alcan
n = 1.3, 4, 5, 6, 10
(4-258)–(4-263)

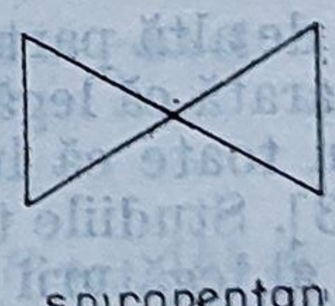
biciclo[1,1 0] butan
(4-258)



biciclo[3.1 0] hexan
(4-259)

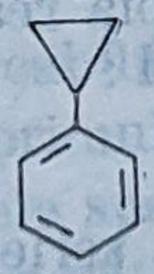


1-metilbiciclo [4.1.0.] heptan
(4-264)



spiropentan
(4-265)

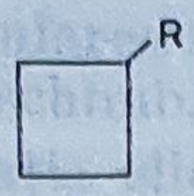
2,4 spiroheptan
(4-266)



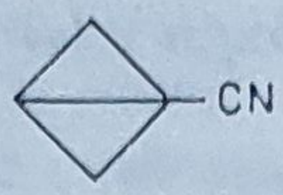
fenilciclopropan
(4-267)

biciclo[6.1.0] nonena-4
(4-268)

ciclobutan
(4-269)



alchil
ciclobutan
(4-270)-(4-272)



1-carbonitril
biciclobutan
(4-273)

ciclobutenă
(4—274)

R. $\begin{cases} -CH_3 & (4-270) \\ -C_2H_5 & (4-271) \\ -iC_3H_7 & (4-272) \end{cases}$

Legăturile C—C în ciclopropan (4—253) sînt mai scurte (1,26 Å) decît cele din compușii alifatici (1,54 Å). Energia legăturilor din inelul ciclopropanic fiind mai mică decît cea normală (căldura de ardere mai mare, tabela 3), ar fi de așteptat ca aceste legături să fie mai lungi. Discordanța se datorește naturii speciale a acestora : în legăturile —C—C— atomii se află într-o stare de hibridizare mai bogată în orbital „p" iar în

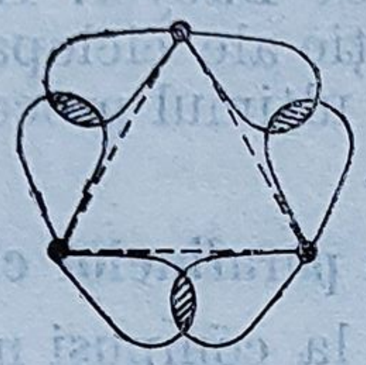


Fig. 19. — Orbitalii legăturilor C—C din ciclopropan [16].

cele C—H într-o stare mai bogată în orbital „s" decît hibridizarea normală sp^3, astfel încît densitatea maximă de electroni nu este concentrată de-a lungul dreptei ce unește atomii de carbon, ca în legăturile σ obișnuite, ci este „curbată" în afara lor (fig. 19). Spectrul electronic al ciclopropanului prezintă o bandă la 190 nm, ca alchenele simple, în timp ce ceilalți cicloalcani, ca și alcanii, nu absorb la lungimi de undă mai mari de 150 nm [16].

Spre deosebire de ciclopropan, în ciclobutan (4—269) legăturile C—C (1,568 Å) depășesc lungimea normală. La aceasta contribuie, probabil, în afară de diminurea energiei de legătură prin efectul tensiunii interne, și respingerea dintre atomii C din pozițiile diagonale 1,3 ; acești atomi sînt situați la numai 2,2 Å unul de altul, în timp ce distanța normală din zig-zagul parafinic este de 2,54 Å. Sînt de asemenea indicații că inelul ciclobutanic nu este perfect plan, unul din atomii de C ieșind din planul celorlalți trei.

Pe de altă parte, reacțiile biciclobutanului și derivaților săi (4—258, 4—273) arată că legătura 1,3 C—C are de asemenea proprietăți deosebite [381], cu toate că lungimea ei este similară celorlalte legături din ciclu [382, 383]. Studiile teoretice [384, 385] au indicat un caracter „p" foarte puternic al legăturii intranucleare, cu o densitate electronică foarte mare.

Flory [386] și ulterior Hall și Baldt [387] corelează entalpia polimerizării derivaților nesaturați, ΔH_p, cu entalpia reacției de hidrogenare a acestora, ΔH_H, exprimate în kcal/mol, astfel :

$$\Delta H_p \simeq \Delta H_H + 11 \qquad (4-275)$$

Datele obținute prin calcul pentru o serie de monomeri (tabela 46) arată clar rolul tensiunii Baeyer în scăderea entalpiei reacțiilor de adiție : dacă etilena și ciclobutena (4—275) au capacități apropiate de

polimerizare, tendința de încatenare a biciclobutanului este mult superioară, în timp ce ciclohexena și ciclopentena — derivați cu tensiuni mici în ciclu (vezi cap. 4.1) — sînt caracterizate prin valori mari ale entalpiei.

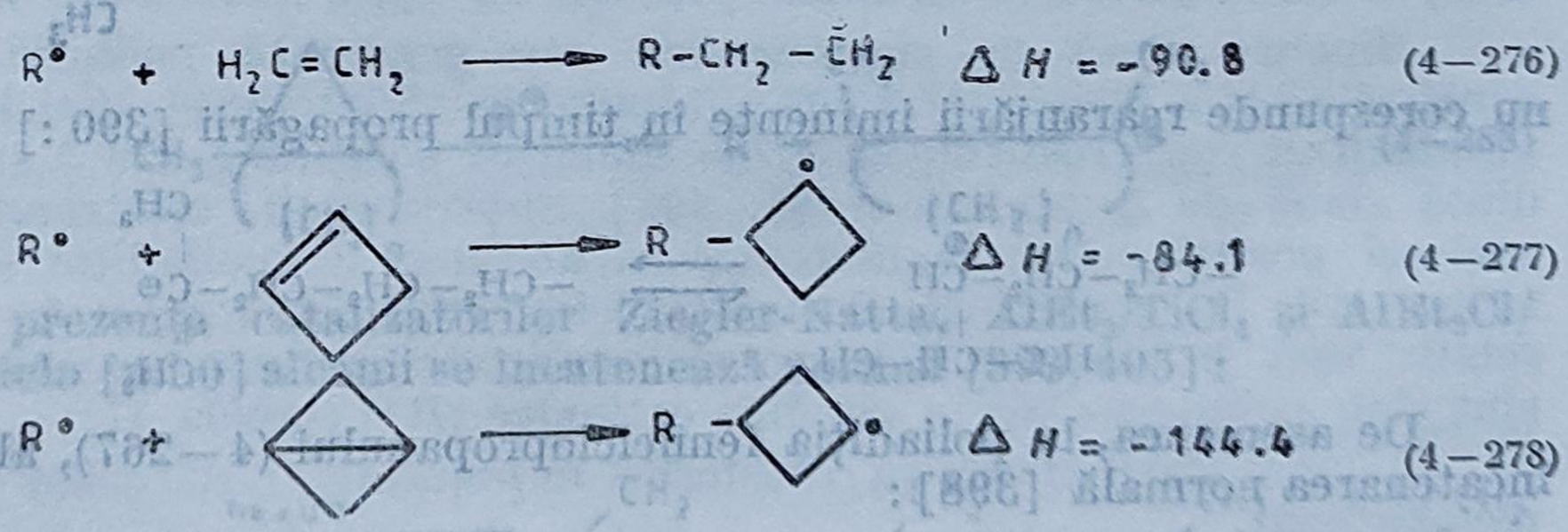
Tabela 46

Entalpiile reacțiilor de hidrogenare și încatenare a unor monomeri nesaturați și ciclici

Monomerul	$-\Delta H_H$ kJ/mol	$-\Delta H_p$ kJ/mol	Observații
Etilena	136,9	90,8	Polimerizare radicalică
Ciclobutena	130,2	84,1	Polimerizare radicalică și ionică. Poliadiție ionică
Biciclobutanul	190,5	144,4	Poliadiție radicalică, ionică și prin coordinare (metateză)
Ciclopentena[a)]	112,6	66,6	Poliadiție ionică și metateză
Ciclohexena[a)]	119,7	73,7	Poliadiție ionică și metateză

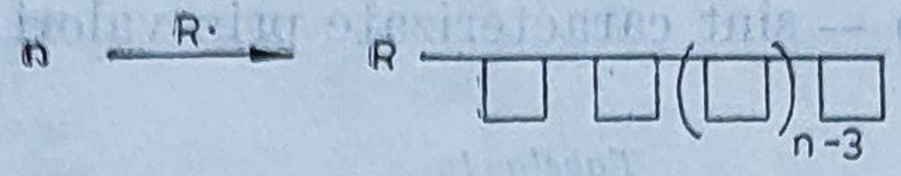
a) oligomeri

Cu o bună aproximare, valorile ΔH_p din tabela 46 (în kJ/mol) pot fi considerate și ca entalpii ale adiției radicalilor la monomerii citați [381]:

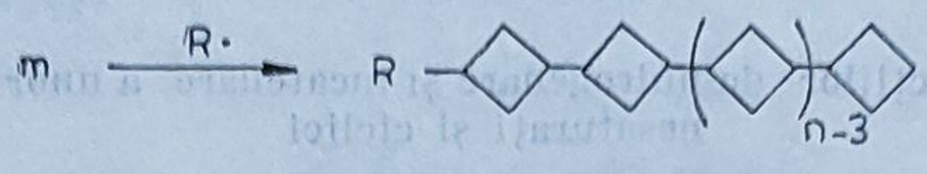


Diferența remarcabilă dintre valorile ΔH în ultimele două cazuri își află explicația în primul rînd în tensiunea ciclică și mai puțin în influența sterică. Efectele spațiale devin importante în cazul ciclurilor substituite [388], dar capacitatea acestora de a stabiliza macroradicalul crescător poate facilita, în sens cinetic, adiția unei noi molecule de mono-

mer. Lanţurile polimerilor formaţi păstrează unităţile de ciclobutan, cu tensiuni diferite datorită modului deosebit de încatenare:

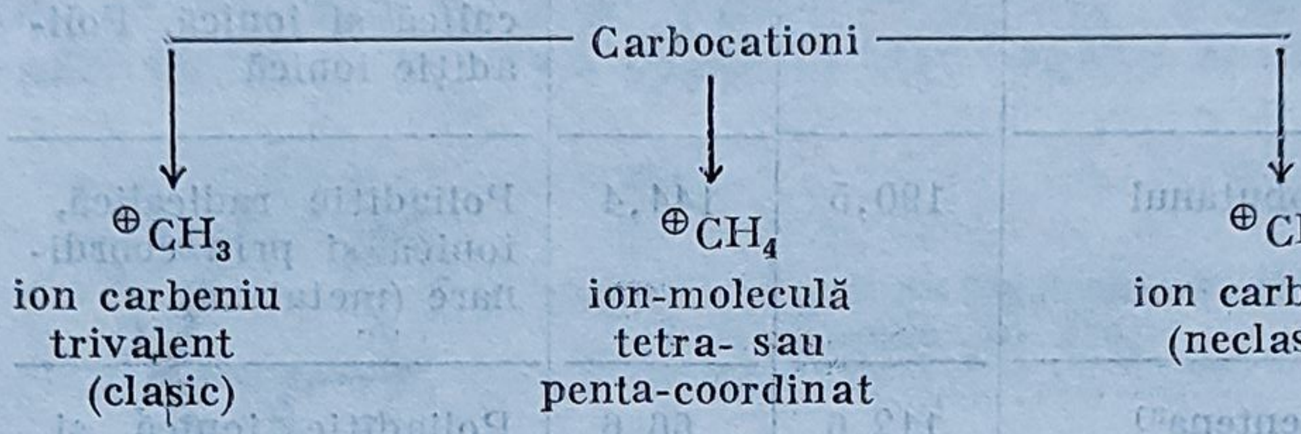


(4—279)



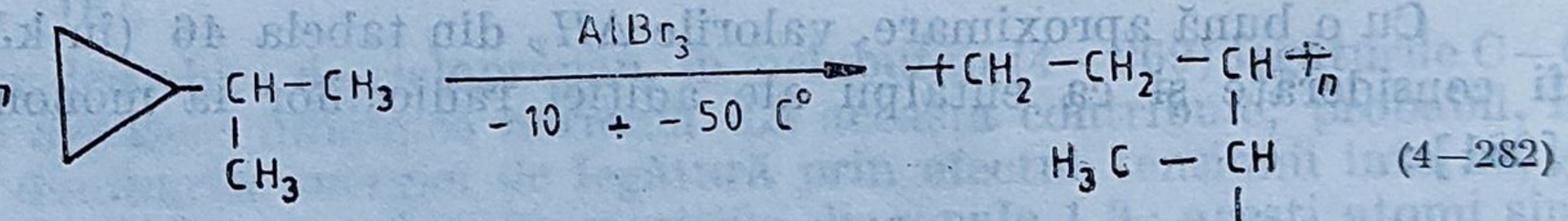
(4—280)

Ciclopropanul, ciclobutanul şi derivaţii lor substituiţi (4—253 ÷ 4—272) au fost polimerizaţi prin deschidere de ciclu prin mecanisme ionice sau ionic-coordinative. Specia ionică activă în aceste cazuri o constituie, ca şi la polimerizarea monomerilor vinilici, carbocationul trivalent hibridizat sp^2 trigonal, pentru care Kennedy [389, 390] a propus denumirea de *ion carbeniu*, sugerată de Olah [391]:



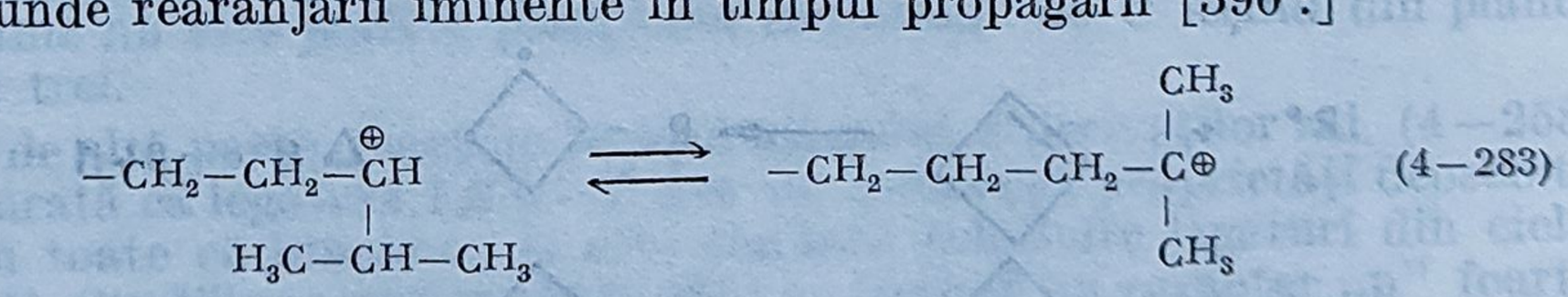
(4—281)

Poliadiţia ciclopropanului (4—253) şi derivaţilor substituiţi ai acestuia (4—254 ÷ 4—256) decurge relativ uşor în prezenţa acizilor Lewis [392 ÷ 398], de regulă la temperaturi negative. Produsele obţinute, deşi neramificate, au grade mici de poliadiţie ($\overline{GP} = 3—15$). Abateri de la mecanismul ce implică ionii carbeniu clasici au loc cel puţin în cazul izopropilciclopropanului (4—254) deoarece structura lineară evidenţiată prin RMN [395]:



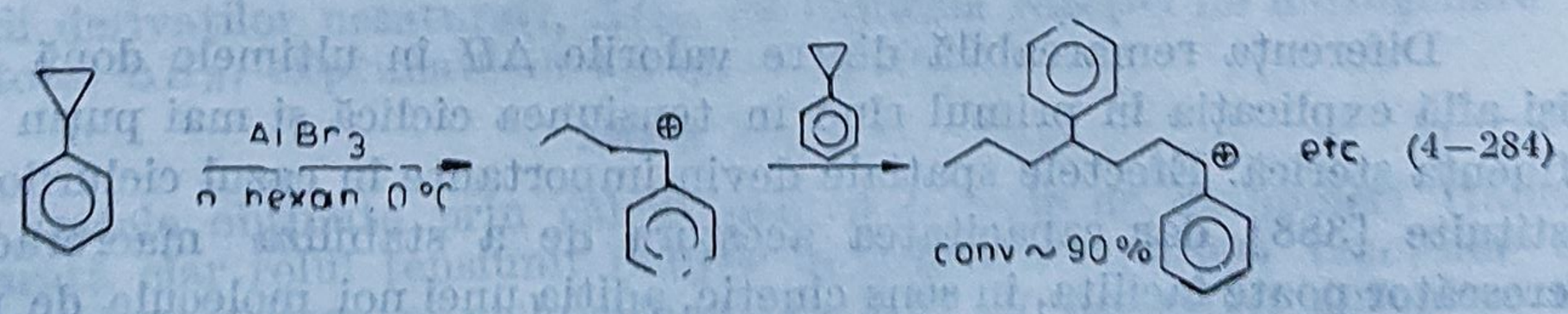
(4—282)

nu corespunde rearanjării iminente în timpul propagării [390:]



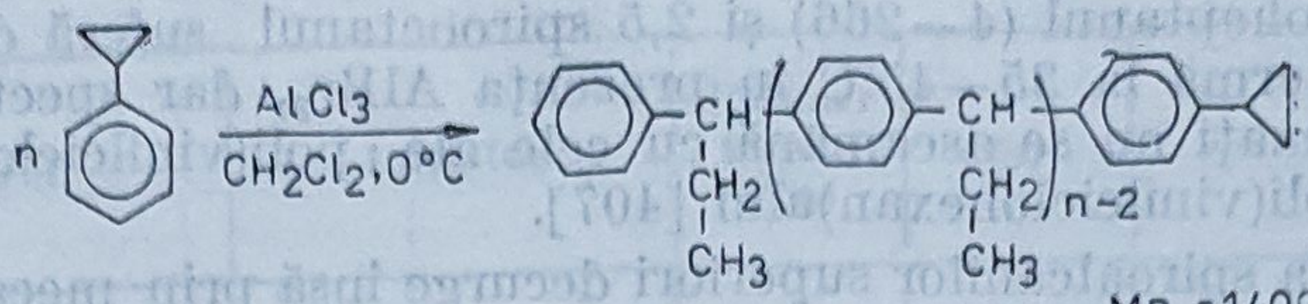
(4—283)

De asemenea, la poliadiţia fenilciclopropanului (4—267), alături de încatenarea normală [398]:



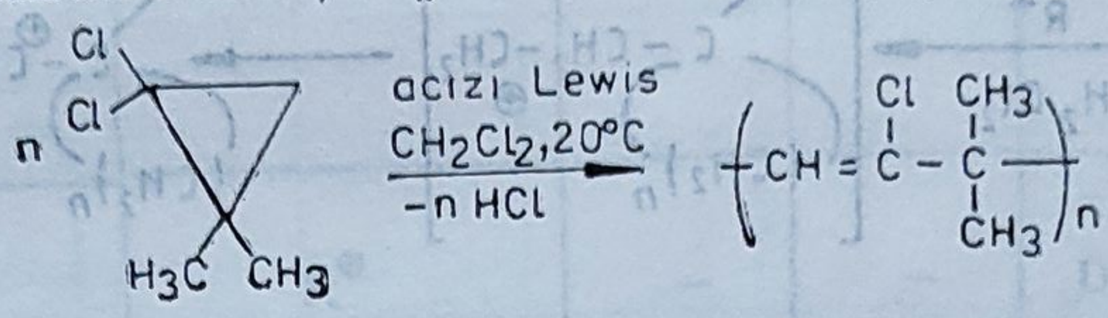
(4—284)

s-a remarcat pe baza datelor spectrale o propagare prin alchilarea repetată a nucleului benzenic de către cationii ciclopropil [399]:



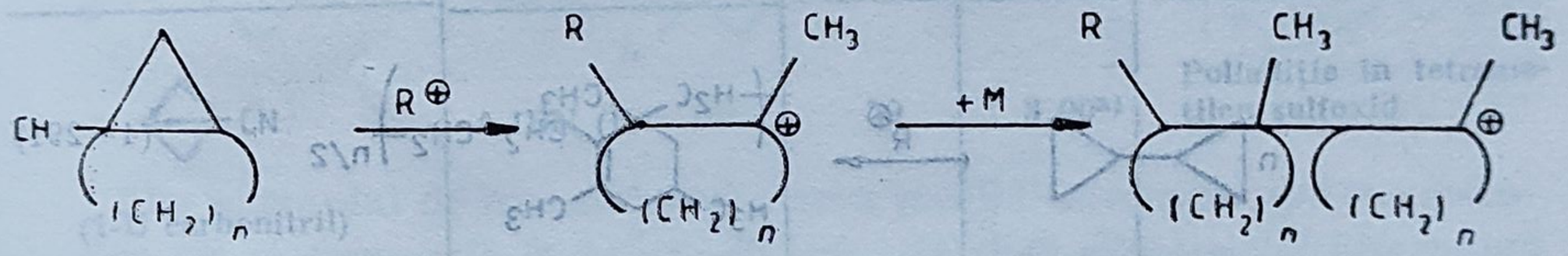
(4—285)

Poliadiția cationică a ciclopropanului substituit cu halogeni (4—257) decurge prin eliminarea unei molecule de hidracid și realizarea unei catene nesaturate (oligomeri lichizi, $\bar{M}_n = 700 \div 1\,000$) [400—402]:



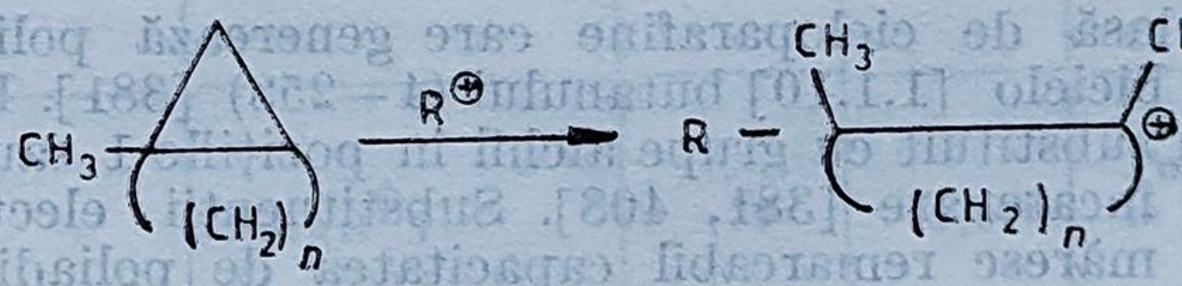
(4—286)

Pinazzi și col. [393, 400] au studiat poliadiția biciclo [n.1.0] alcanilor, unde $n = 3 \div 6$ (4—259 ÷ 4 —263), în prezența acizilor Lewis (BF_3, $BF_3 \cdot OEt_2$, $AlBr_3$, $SnCl_4$ și $TiCl_4$) în CH_2Cl_2 la temperaturi relativ ridicate pentru o propagare cationică, $20 \div 80$°C. La $T < 0$°C nu s-au obținut produși, iar în domeniul citat de temperatură s-au format doar oligomeri. Pe baza datelor spectrale (IR și NMR) s-a stabilit că atacul electrofil are loc asupra ciclului propanic care se deschide într-o manieră concertată cu transferul unui atom de hidrogen, generînd un ion carbeniu care se propagă astfel:



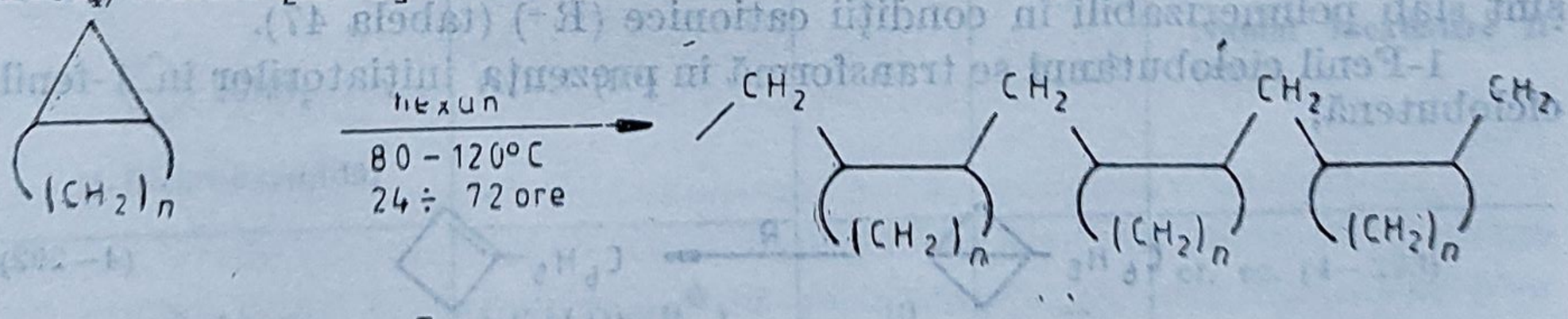
(4—287)

Aceeași propagare este sugerată și pentru derivații substituiți, 1-metil biciclo[n.1.0] alcani, unde $n=4$ (4—264), respectiv 5, 6, 10 [400, 403, 404]:



(4—288)

În prezența catalizatorilor Ziegler-Natta, $AlEt_3/TiCl_4$ și $AlEt_2Cl/TiCl_4$, biciclo [n.1.0] alcanii se încatenează normal [393, 405]:

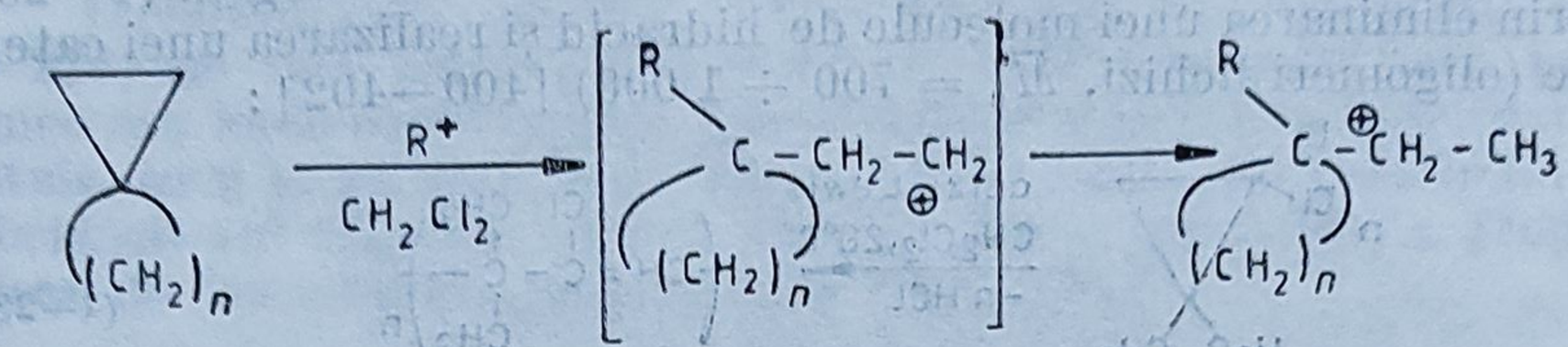


(4—289)

Spiropentanul (4—265) conduce prin poliadiţie cationică la oligomeri cu o structură asemănătoare poliizoprenului ciclizat [400, 401, 406].

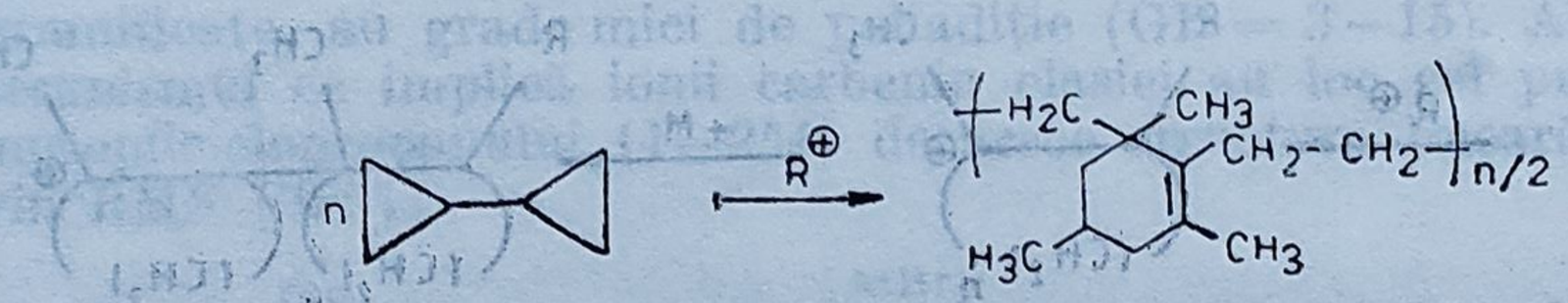
2,4 Spiroheptanul (4—266) şi 2,5 spirooctanul suferă de asemenea o reacţie exotermă la 35—45°C în prezenţa $AlBr_3$, dar spectrele IR ale produşilor formaţi nu se aseamănă cu cele ale poli(vinilciclopentan)ului şi respectiv poli(vinilciclohexan)ului [407].

Poliadiţia spiroalcanilor superiori decurge însă prin mecanism cationic şi transfer de hidrogen în mod similar poliadiţiei bicicloalcanilor [400]:



(4—290)

Un caz interesant îl prezintă poliadiţia cationică a diciclopropilului ce are loc prin desfacerea simultană a ambelor cicluri, transfer propionic şi ciclizare [400]:

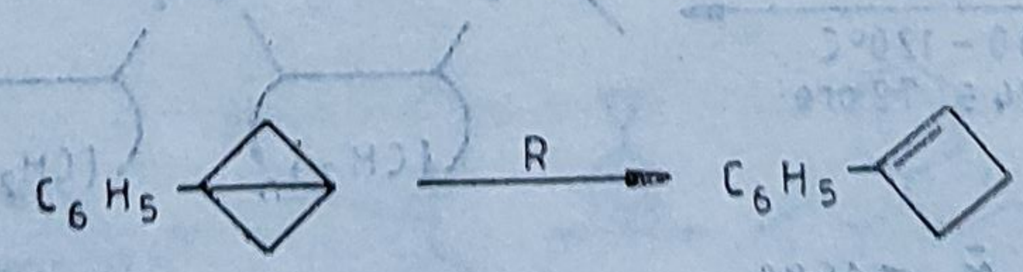


(4—291)

Pines şi col. [394] menţionează reacţiile de poliadiţie ale alchilciclobutanilor (4—270 ÷ 4—272) în prezenţa $AlCl_3$/HCl sau $AlBr_3$/HBr la 25°C, în urma cărora se formează produse cu masă moleculară scăzută.

Singura clasă de cicloparafine care generează polimeri înalţi o constituie cea a biciclo [1.1.10] butanului (4—258) [381]. Biciclobutanul nesubstituit sau substituit cu grupe alchil în poziţiile 1 sau 3 are o tendinţă slabă de încatenare [381, 408]. Substituenţii electronegativi în aceleaşi poziţii măresc remarcabil capacitatea de poliadiţie a acestor monomeri. În consecinţă derivaţii biciclobutanului formează polimeri relativ uşor în prezenţa iniţiatorului radicalic (R·) sau anionic (R^-) şi sînt slab polimerizabili în condiţii cationice (R^+) (tabela 47).

1-Fenil ciclobutanul se transformă în prezenţa iniţiatorilor în 1-fenil ciclobutenă,

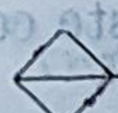
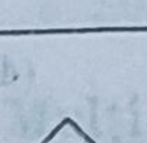
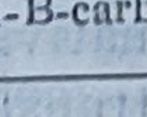


(4—292)

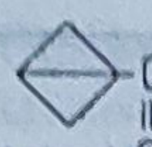
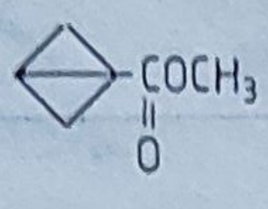
stabilă la atac radicalic [409, 410] dar susceptibilă la polimerizare anionică [411], iar biciclobutan 1-carboxiamida în polimeri lineari prin transfer

Tabela 47

Poliadiţia derivaţilor de biciclobutan [381]

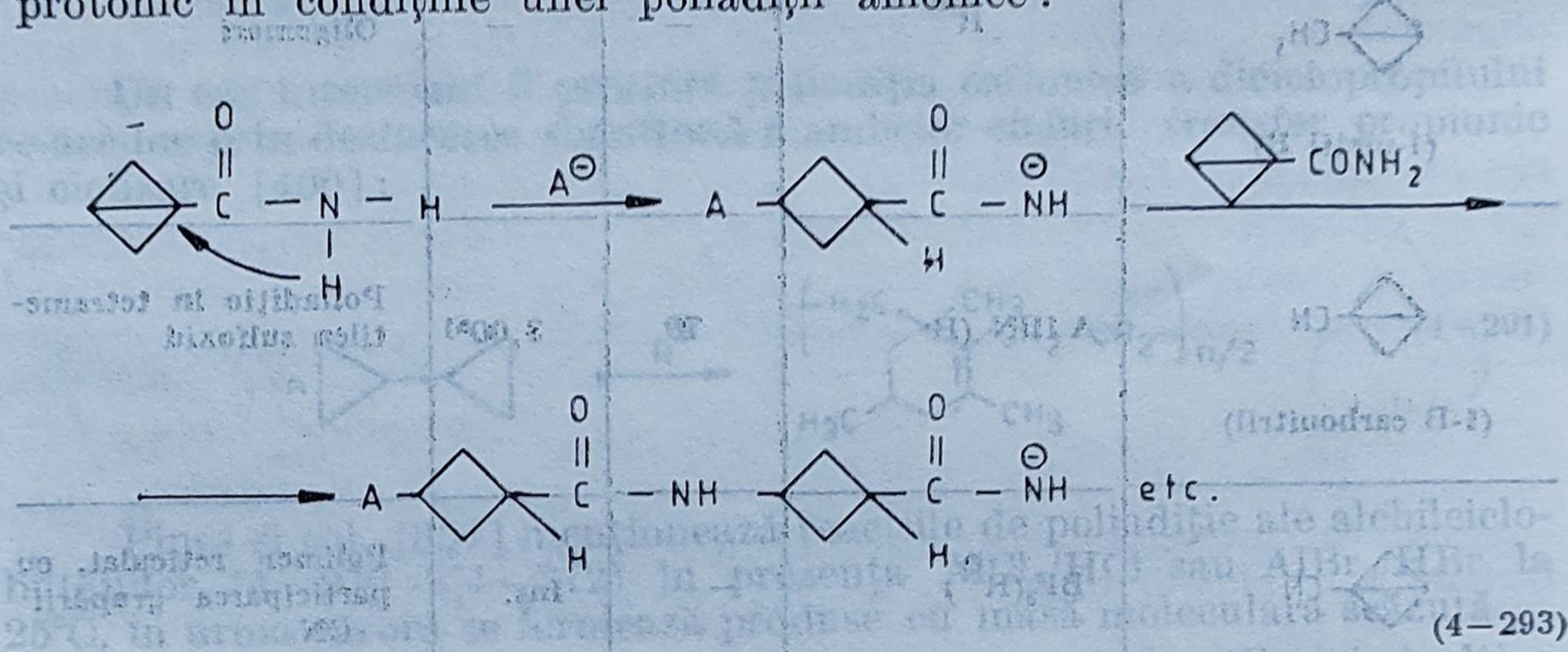
Monomerul	Iniţiator	Polimer format (%)	η_{pr}	Observaţii
Biciclobutan (B)	Radiaţii UV	—	—	Produs reticulat. Conversie mică
(B)	$R^{\oplus}$	—	—	Dimeri
(1-metil B)	$R^{\oplus}$	—	—	Oligomeri
(1-B carbonitril)	AIBN ($R^{\cdot}$	70	3,00[a)]	Poliadiţie în tetrametilen sulfoxid
	$BF_3(R^{\oplus})$	—	Ins.	Polimer reticulat, cu participarea grupării —CN
	$NaH(R^{\ominus})$	79	0,99[a)]	Poliadiţie în HMPA la −15°C :
 (1-B-carboxamidă)	AIBN ($R^{\cdot}$)	97	6,63[b)]	Numai încatenare liniară
	$t\text{-}C_4H_9OK(R^{\ominus})$	10	—	cf. ec. (4−293)

(continuare *Tabela 47*)

Monomerul	Iniţiator	Polimer format (%)	η_{pr}	Observaţii
 (Metil-B-1carboxilat)	AIBN (R•)	100	5,60[c)]	Poliadiţie în suspensie apoasă
	$(C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\cdot)_2$	60	2,34[c)]	Solvent DMSO

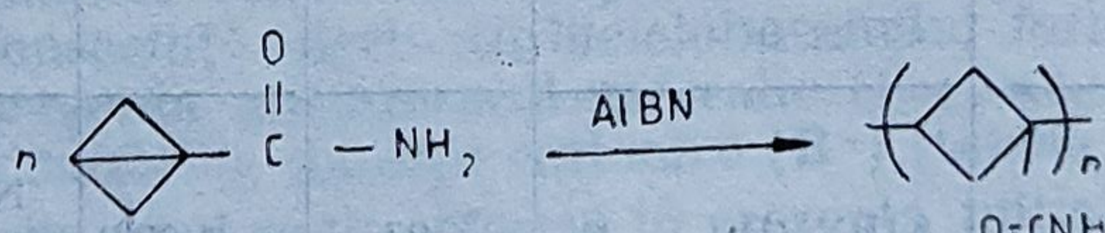
η_{pr} — determinat la 25°C pentru soluţii de 91 % în :
a) DMF; b) HCOOH; c) $CHCl_3$

protonic în condiţiile unei poliadiţii anionice :



(4—293)

Prin mecanism de poliadiţie radicalică se păstrează grupele amidice primare (determinate spectral, IR) iar structura polimerului este complet diferită :



(4—294)

În prezenţa catalizatorilor de poliadiţie ionic-coordoonativă, de exemplu, bromura de π-alil nichel, monomerii biciclobutanici se transformă uşor în butadienele corespunzătoare care oligomerizează [412, 413].

Datorită caracterului „p" foarte accentuat al punţii 1,3 din monomerii biciclobutanici, aceştia sînt la fel de reactivi în condiţii radicalice

ca şi monomerii vinilici, cu care formează uşor copolimeri (tabela 48) într-un domeniu larg de compoziţie.

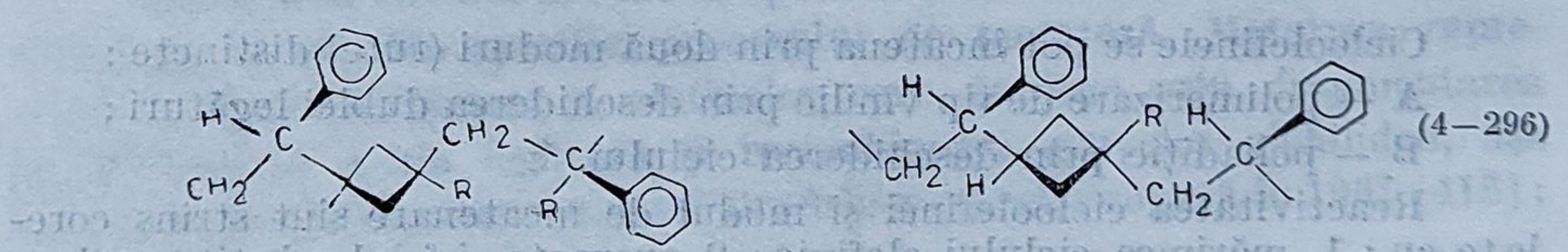
Tabela 48

Reactivitatea monomerilor faţă de radicalul polistiril [381]

Monomer	Reactivitatea
Dimetil fumarat	4,8
Acrilonitril	3,0
Metacrilat de metil	2,0
1-Acetilbiciclobutan	1,7
Acrilat de metil	1,3
1,3-Biciclobutandicarbonitril	1,0
Stiren	1,0[a)]
1-Biciclobutan carbonitril	0,71
Metil 1-biciclobutan carboxilat	0,66

a) prin definiţie

Copoliadiţia cationică a 3-metilciclobutan carbonitrilului cu SO_2 conduce la structuri alternante [387] :



(4—295)

Din exemplul de mai sus se remarcă posibilitatea apariţiei stereoizomerilor *cis* şi *trans* atît la homopolimeri, cît şi la copolimerii alternanţi (cazul copolimerilor cu stiren obţinuţi prin complexarea cu $ZnCl_2$ a celor doi comonomeri) :

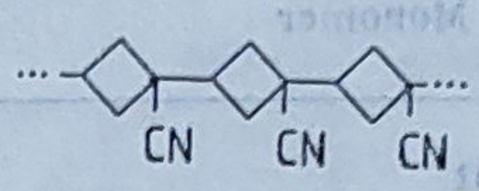
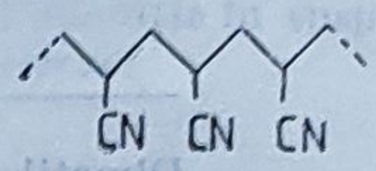
(4—296)

Încatenare *cis* Încatenare *trans*

Mulţi dintre compuşii macromoleculari ai derivaţilor biciclobutanici posedă proprietăţi fizico-chimice ce îi recomandă drept potenţiali tehnopolimeri. Se detaşează dintre aceştia în primul rînd homo- şi copolimerii biciclobutan-1-carbonitrilului care au caracteristici fizice şi chimice mult superioare poliacrilonitrilului, PAN, datorită : 1. distanţelor mari între grupele nitrilice (PAN ciclizează uşor prin legături azinice) şi 2. temperaturii ridicate de tranziţie sticloasă (220°C ; la PAN $T_g \sim 77$°C, apa poate penetra uşor regiunile amorfe acţionînd ca plastifiant) (tabela 49).

Tabela 49

Proprietăţile poli(biciclobutan-1-carbonitrilului), PCBCN, şi poliacrilonitrilului, PAN (sub formă de fibre) [381]

Caracteristica comparată	PCBCN	PAN
Structura chimică		
Temperatura de topire, °C	370	Ciclizează la $T > 200$
Tranziţie vitroasă, °C	~220°C	77°C, 137°C
Stabilitate termică (în aer la 150°C, 13 zile)	Produsul rămîne necolorat	Se îngălbeneşte după 2 zile
Stabilitate chimică (10 % NaOH, 60°C, 1 oră) [a]	+	−
Tenacitatea (g/denier) 25°C, stare uscată 90°C, stare umedă	 3,9 1,9	 2,3 0,80
Modul iniţial (g/denier) 25°C, stare uscată 90°C, stare umedă	 62,0 17,0	 42,0 2,8

[a] stabil (+) şi instabil (−).

4.3.1.2. Poliadiţia prin deschidere de inel a cicloolefinelor

Cicloolefinele se pot încatena prin două moduri (rute) distincte :
A — polimerizare de tip vinilic prin deschiderea dublei legături ;
B — poliadiţie prin deschiderea ciclului.

Reactivitatea cicloolefinei şi modul de încatenare sînt strîns corelate cu : 1. mărimea ciclului olefinic ; 2. prezenţa şi felul substituenţilor ; 3. apartenenţa cicloolefinei la un sistem mono- sau biciclic ; 4. natura catalizatorului.

Ciclopropena polimerizează vinilic (ruta A) în mod spontan la $T \geqslant -80$°C [414].

Ciclobutena, funcţie însă de catalizatori, se poate încatena prin ambele moduri (fig. 20). Sistemele catalitice Ziegler-Natta pe bază de V sau Cr promovează în general formarea policiclobutenei I sau II [411]. Natura ligandului iniţial legat de metalul tranziţional nu are mare influenţă asupra vitezei de polimerizare, dar dictează configuraţia lanţurilor. Prezenţa atomilor de clor este însă esenţială [411] : în absenţa

lor se formează sau numai polibutenamer (ruta B) sau procesul nu decurge deloc.

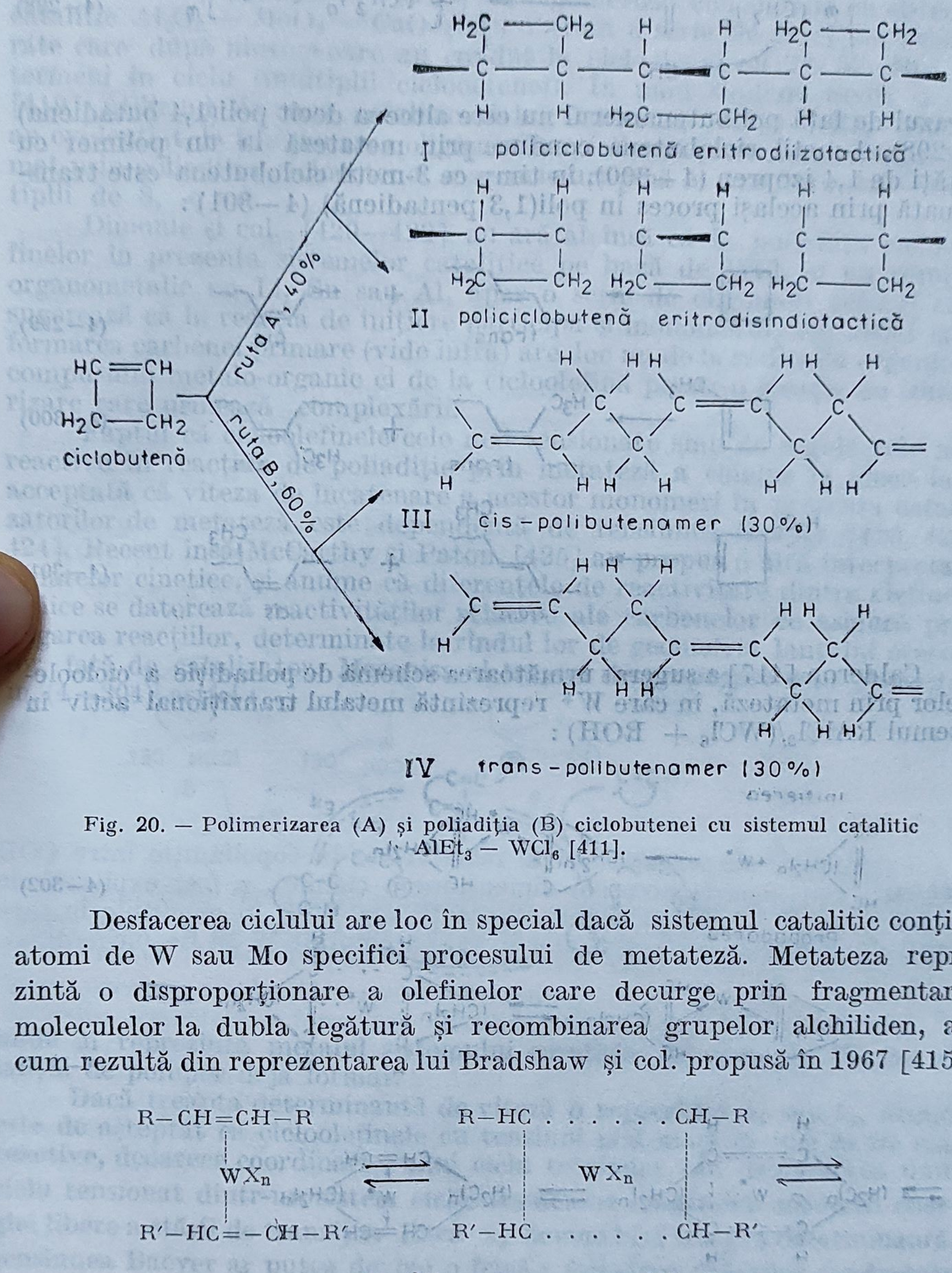
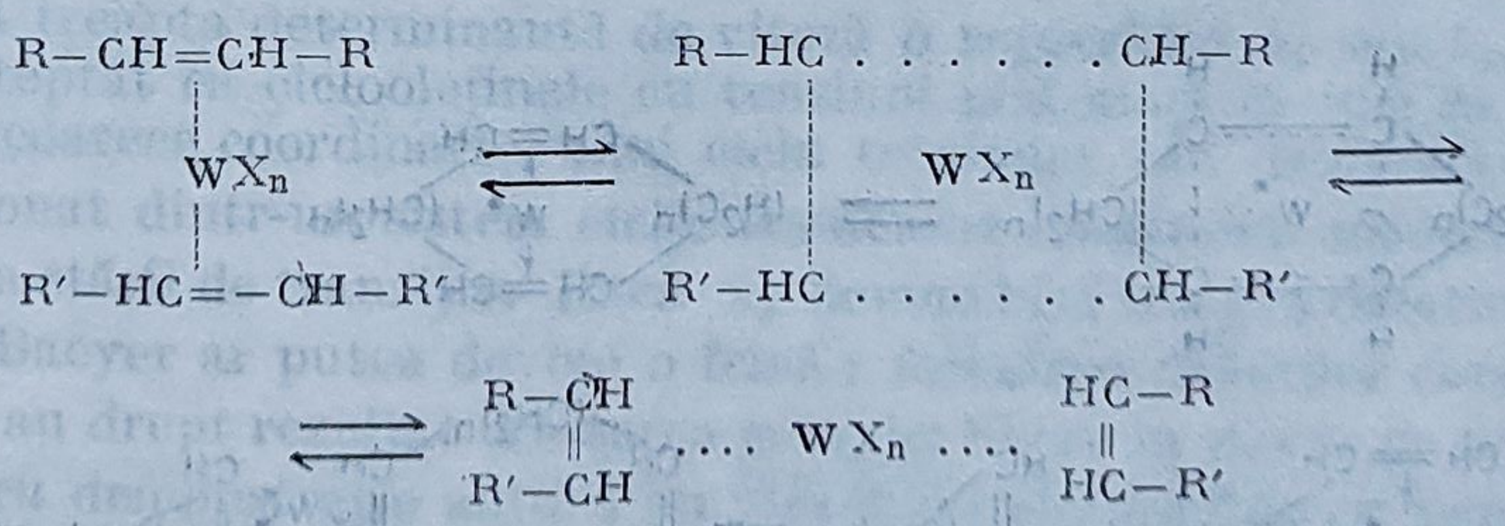


Fig. 20. — Polimerizarea (A) și poliadiția (B) ciclobutenei cu sistemul catalitic $AlEt_3 - WCl_6$ [411].

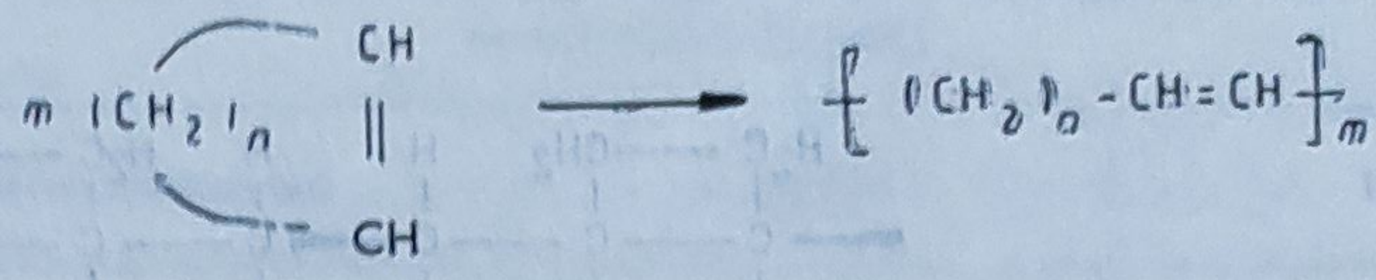
Desfacerea ciclului are loc în special dacă sistemul catalitic conține atomi de W sau Mo specifici procesului de metateză. Metateza reprezintă o disproporționare a olefinelor care decurge prin fragmentarea moleculelor la dubla legătură și recombinarea grupelor alchiliden, așa cum rezultă din reprezentarea lui Bradshaw și col. propusă în 1967 [415]:



(4—297)

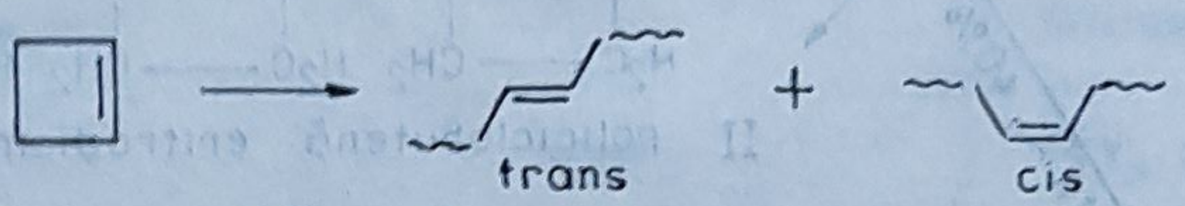
Înrudită cu metateza, poliadiția cicloolefinelor prin deschidere de inel este reacția prin care moleculele lor se fragmentează la dubla legă-

tură și formează polimeri liniari nesaturați denumiți polialchenameri [416]:

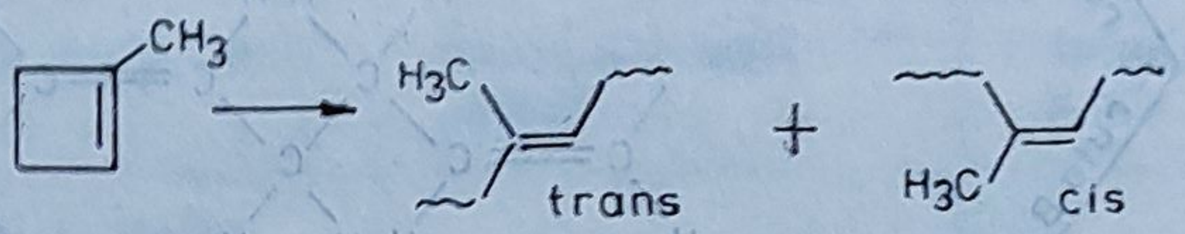


(4—298)

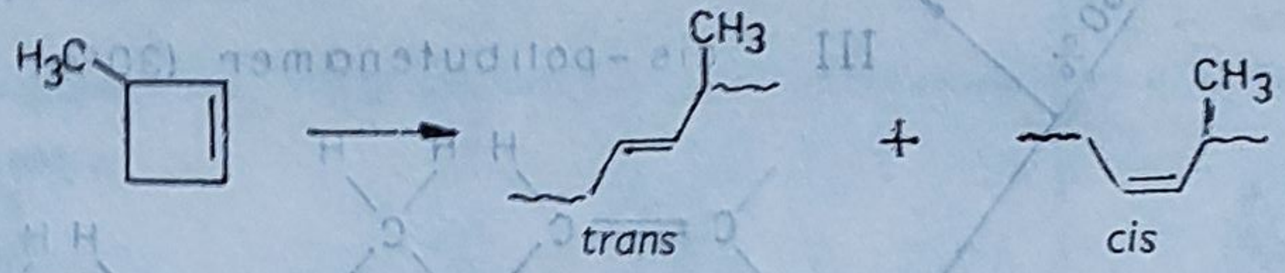
În cazul de față polibutenamerul nu este altceva decît poli(1,4 butadiena) (4—298), 1-metil ciclobutena conduce prin metateză la un polimer cu unități de 1,4 izopren (4—300), în timp ce 3-metil ciclobutena este transformată prin același proces în poli(1,3 pentadienă) (4—301):



(4—299)

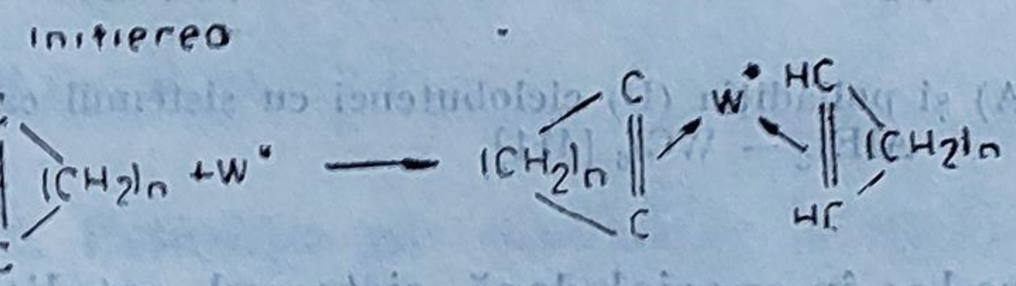


(4—300)

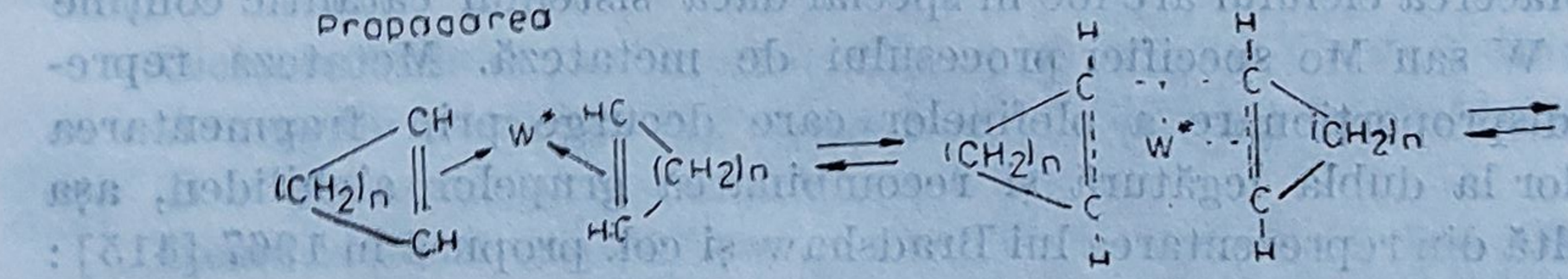


(4—301)

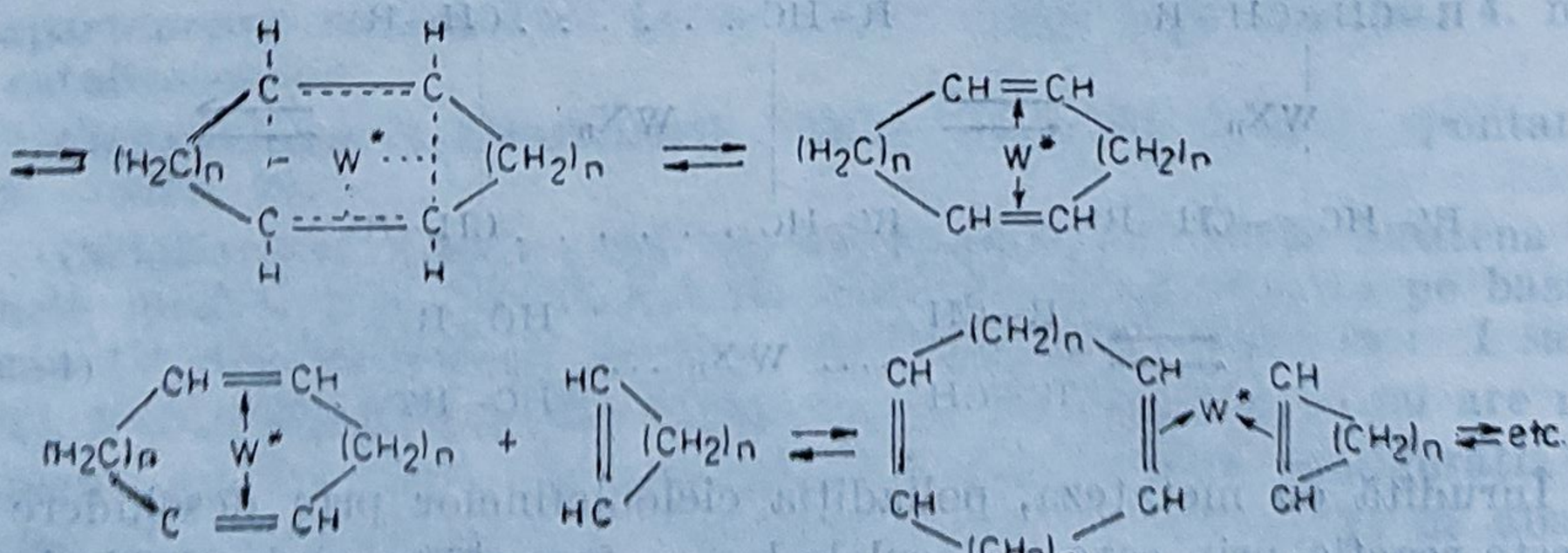
Calderon [417] a sugerat următoarea schemă de poliadiție a cicloolefinelor prin metateză, în care W^* reprezintă metalul tranzițional activ în sistemul $RAlCl_2/(WCl_6 + ROH)$:



(4—302)



(4—303)

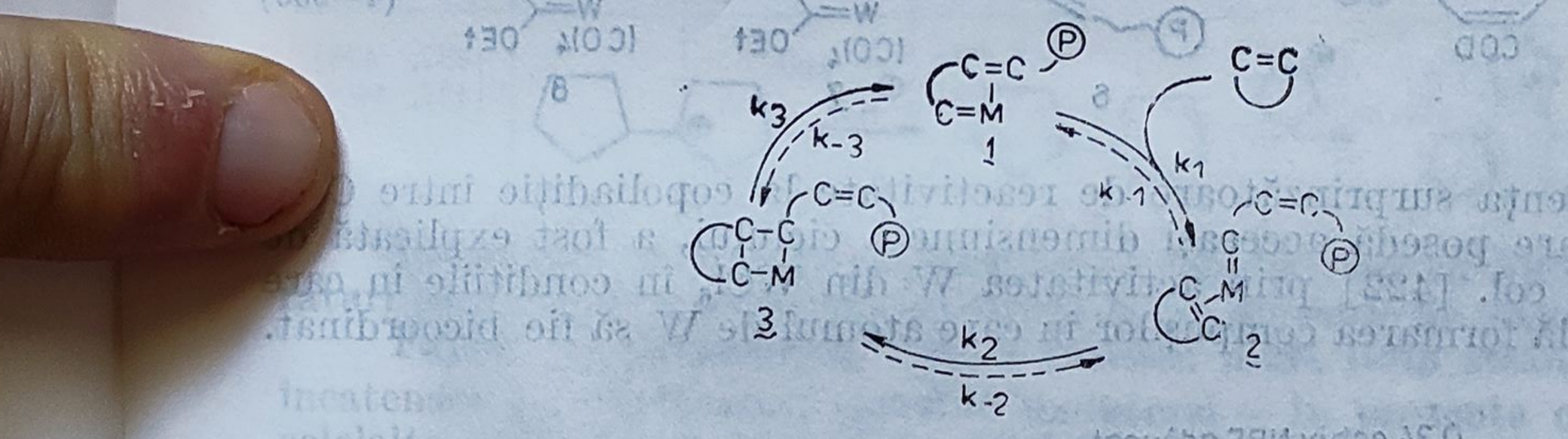


Propagarea presupune deci formarea unor macrocicluri crescătoare iar în absența impurităților treapta de terminare lipsește.

Alkema și Van Helden [418] au oligomerizat ciclooctena cu sistemul catalitic $Al_2O_3 - MoO_3 - CaO$ și au obținut o serie de fracțiuni nesaturate care după hidrogenare au condus la cicloalcani cu 24, 32, 40...72 termeni în ciclu (multiplii ciclooctenei). În mod similar, Scott și col. [419], utilizînd sistemul catalitic al lui Calderon, WCl_6-AlEt_2-EtOH, au evidențiat, la fracționarea oligomerilor ciclici ai polioctenamerului format prin poliadiția ciclooctenei macrocicluri pînă la 120 termeni — multiplii de 8, q.e.d.

Dimonie și col. [420—422] au arătat însă că la poliadiția cicloolefinelor în prezența sistemelor catalitice pe bază de WCl_6 și un compus organometalic cu Li, Sn sau Al, apar o serie de oligomeri aciclici care sugerează că în reacția de inițiere participă și monomerul, sau altfel spus formarea carbenei primare (vide infra) are loc nu de la radicalul organic al compusului metalo-organic ci de la cicloolefină printr-o reacție de izomerizare care urmează complexării.

Faptul că cicloolefinele cele mai tensionate sînt de regulă cele mai reactive în reacțiile de poliadiție prin metateză a condus la ideea larg acceptată că viteza de încatenare a acestor monomeri în prezența catalizatorilor de metateză este dependentă de tensiunea Baeyer [420, 423, 424]. Recent însă McCarthy și Paton [425] au propus o altă interpretare a datelor cinetice, și anume că diferențele de reactivitate dintre olefinele ciclice se datorează reactivităților relative ale carbenelor ce asigură propagarea reacțiilor, determinate la rîndul lor de geometria lanțului crescător față de catalizator. Mecanismul treptei de propagare este prezentat în (4—304) astfel :



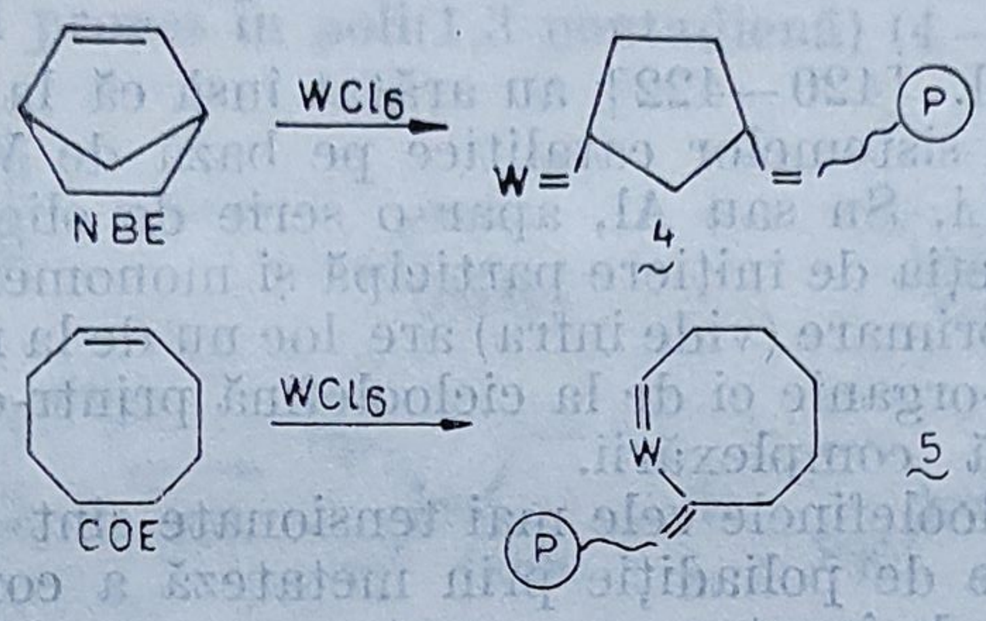
(4—304)

unde M reprezintă metalul sistemului catalitic, de exemplu W, iar P, lanțul de polimer deja format.

Dacă treapta determinantă de viteză o reprezintă k_1 sau k_2, atunci este de așteptat ca cicloolefinele cu tensiuni mai mari în inel să fie mai reactive, deoarece coordinarea unui ciclu tensionat sau deschiderea unui ciclu tensionat dintr-un sistem ciclic condensat determină scăderea energiei libere a stării de tranziție. Dacă k_2 devine însă treapta determinantă, tensiunea Baeyer ar putea deveni o frînă : formarea ciclurilor condensate tensionate au drept rezultat creșterea energiei libere în starea de tranziție.

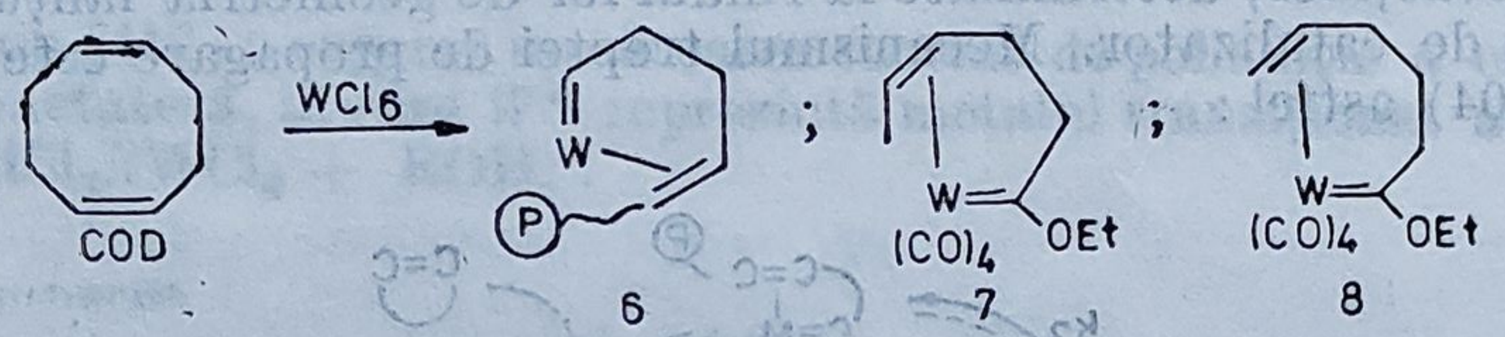
Pentru demonstrație autorii au ales două cicloolefine cu tensiuni și reactivități diferite : ciclooctena (COE) și norbornena (NBE), mult mai reactivă (circa 90 ori). Dacă în procesul de metateză a COE se adaugă NBE, viteza de consum a acestei ultime cicloolefine este incomparabil

mai mică decît în cazul homometatezei NBE (fig. 21). Rezultatele sînt interpretate în termenii reactivităţilor carbenelor 4 şi 5 derivate din NBE şi respectiv COE. Dubla legătură din 4 nu poate coordina cu metalul carbenic ca în 5 şi în consecinţă carbena din 4 este mult mai reactivă. Cînd în sistem sînt prezente ambele cicloolefine, 4 nu este selectiv şi COE devine competitivă, NBE fiind doar de 2—3 ori mai reactivă decît COE. În concluzie nu tensiunea ciclului din NBE ci geometria carbenei dictează reactivitatea.



(4—305)

Rezultate similare s-au înregistrat cînd în locul COE s-a utilizat 1,5 ciclooctadiena, COD. Complexul olefină-carbenă derivat din COD, 6, este mult mai puţin reactiv ca 5. Complexe stabile similare, 7 şi 8, au fost izolate şi caracterizate recent [426, 427].



(4—306)

Diferenţa surprinzătoare de reactivitate la copoliadiţie între COE şi COD, care posedă acceeaşi dimensiune a ciclului, a fost explicată de Oprescu şi col. [422] prin activitatea W din WCl_6 în condiţiile în care este posibilă formarea compuşilor în care atomul de W să fie bicoordinat.

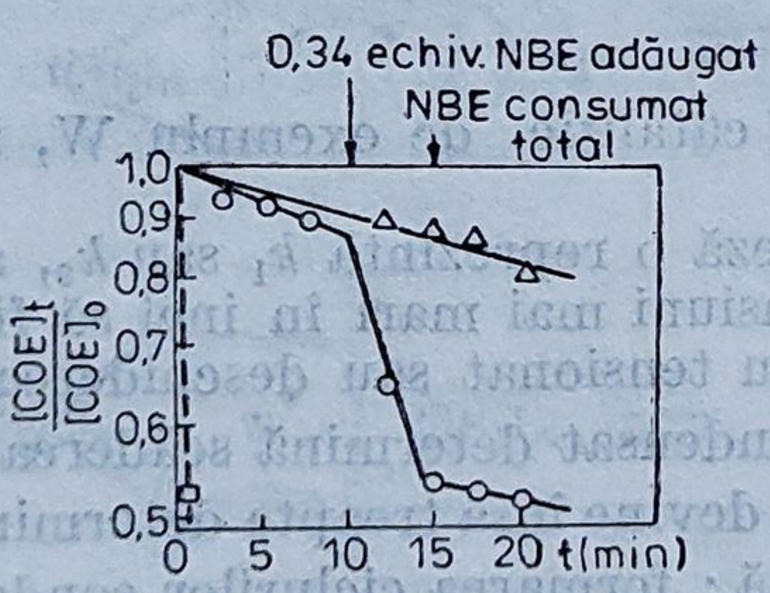


Fig. 21. — Poliadiţia NBE (□) şi COE (Δ) şi poliadiţia COE în prezenţă de 0,34 echilvalenţi NBE (O) Sistem catalitic $(CH_3)_4Sn/WCl_6$. Raport molar olefină : W : Sn = 12 : 1 : 1. $[M]_0$ = 0,4 M în clorbenzen. Temperatura 70°C.

Dubla coordinare se păstrează pe toată durata procesului de poliadiţie, în etapa de creştere participînd şi penultima dublă legătură a lanţului. Mecanismul de bicoordinare oferă şi o explicaţie pentru stereochimia procesului, structurile *cis* fiind determinate cinetic iar geometriile *trans* termodinamic.

Concentraţia de monomer la echilibru, $[M]_e$, este o măsură a capacităţii de poliadiţie a cicloolefinelor şi este determinată de stabilitatea monomerului şi polimerului, entalpia, entropia şi temperatura de reacţie :

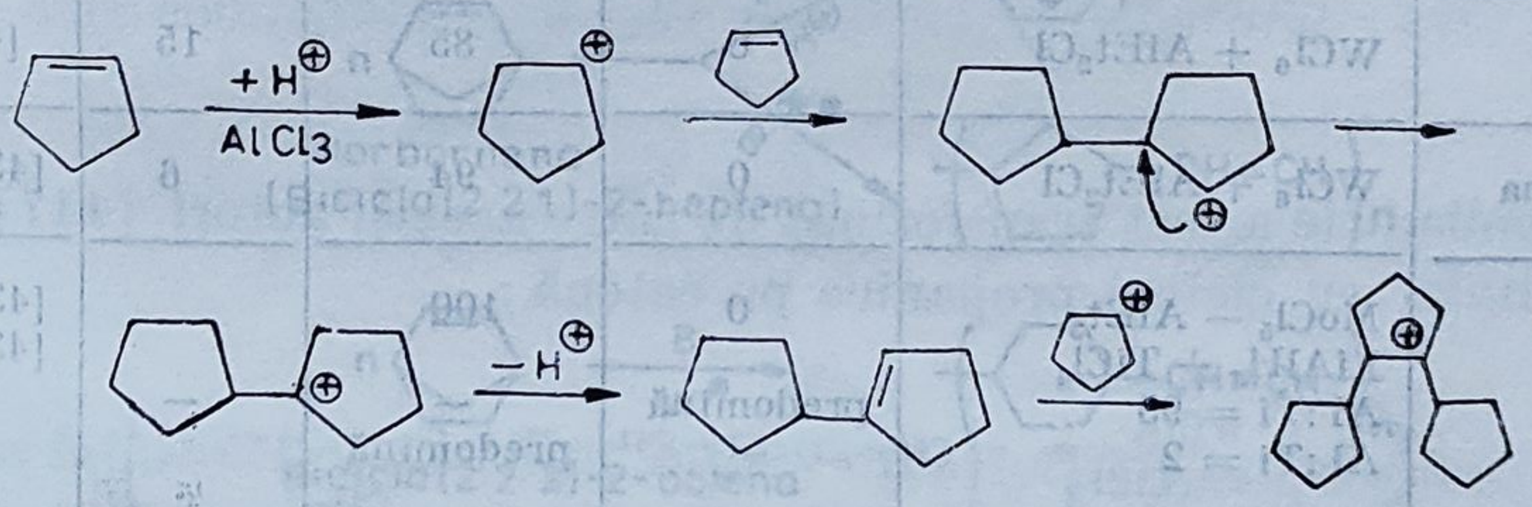
$$\ln [M]_e = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p^0}{R} \qquad (4-307)$$

Astfel, Natta şi Dall'Asta [411] au arătat iniţial că la cicloolefinele mici conversia de echilibru este dictată de energia de tensiune din inel iar la ciclurile mari preponderentă devine entropia de reacţie, $[M]_e$ scăzînd cu creşterea mărimii acestora.

Ofstead şi Calderon [428], efectuînd reacţia de poliadiţie a ciclopentenei cu sistemul catalitic amintit la diferite temperaturi, au găsit o dependenţă semnificativă a concentraţiei de monomer cu temperatura : concentraţia minimă de echilibru, de 0,51 mol/1, ceea ce corespunde unei conversii maxime de 78 % în polimer, a fost obţinută la 0°C iar concentraţia maximă de echilibru a fost înregistrată la 30°, fiind de 1,19 mol/1, ceea ce corespunde la o conversie sub 50 %.

În tabela 50 [429—440] se prezintă polimerizarea şi poliadiţia cicloolefinelor nesubstituite în prezenţa diferitelor sisteme catalitice Ziegler-Natta.

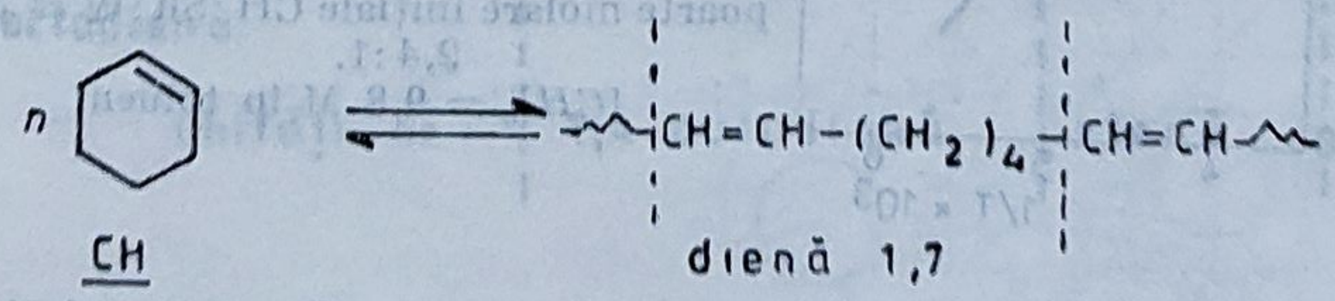
Se remarcă din tabela 50 stabilitatea mare a ciclohexenei la încatenare atribuită conformaţiei răsucite. Există o primă indicaţie de oligomerizare a ciclopentenei şi ciclohexenei, în prezenţă de BF_3 şi HF, încă din 1933 [441], Kennedy [390] explicînd terminarea rapidă a propagării cationice în cazul acestor cicloolefine prin „îngroparea" ionului :



(4—308)

Încercările recente de polimerizare a ciclohexenei cu $AlCl_3$ la temperaturi pozitive au condus de asemenea la un amestec de oligomeri [442].

Faptul că ciclohexena, CH, a rezistat mult timp străduinţelor de încatenare cu catalizatori specifici metatezei — în prezenţa cărora toate celelalte cicloolefine formează polialchenameri — a condus la ideea că această cicloolefină este nepolimerizabilă datorită stabilităţii termodinamice a ciclului de 6 termeni [411, 420—424]. Această idee a fost întărită şi de formarea ciclohexenei din poliene conţinînd unităţi de diene 1—7, în prezenţa catalizatorilor de metateză atribuindu-se astfel un singur sens reacţiei de echilibru :



(4—309)

Relaţia (4—307) indică însă existenţa unei temperaturi plafon (T_c) sub care echilibrul se deplasează spre dreapta, iar recent Patton şi McCharty

Tabela 50

Polimerizarea (A) și poliadiția (B) cicloolefinelor cu sisteme catalitice Zigler-Natta

Cicloolefina	Sistemul catalitic	Mod de încatenare [a] % A	% B-cis	% B-trans	Bibl.
Ciclobutena	$VCl_4 + AlEt_3$	100	0	0	[411]
	$TiCl_4 + AlEt_3$	5	65	30	[411, 429]
	$MoCl_5 + AlEt_3$	10	30	60	[411]
	$WCl_6 + AlEt_3$	30	40	30	[411]
Ciclopentena	$VCl_4 + AlMe_2Cl$	50—80	30—50	50—30	[430]
	$MoCl_5 + AlEt_3$	0	0	100	[431—433]
	$WCl_6 + AlEt_3$	0	100	100	[431—433]
Ciclohexena	Diferite sisteme	0	0	0	[420, 434]
	$WCl_6 + Sn(CH_3)_4$	0	oligomeri (conv. 12%)		[435]
Cicloheptena	$MoCl_5 - AlEt_3$	0	93	7	[433]
	$WCl_6 + AlEt_2Cl$	0	91	—	[434]
Ciclooctena	$WCl_6 + AlEt_3$	0	85	15	[433]
Ciclodecena	$WCl_6 + AlEt_2Cl$	0	85	15	[436]
Ciclododecena	$WCl_6 + AlEt_2Cl$	0	94	6	[433]
Norbornenă	$MoCl_5 - AlEt_3$	0	100	—	[437, 438]
	$LiAlH_4 + TiCl_4$ Al :Ti = 95	predomină	—	—	[439, 440]
	Al :Ti = 2	—	predomină		

[a] A: deschiderea dublei legături
B: deschiderea inelului.

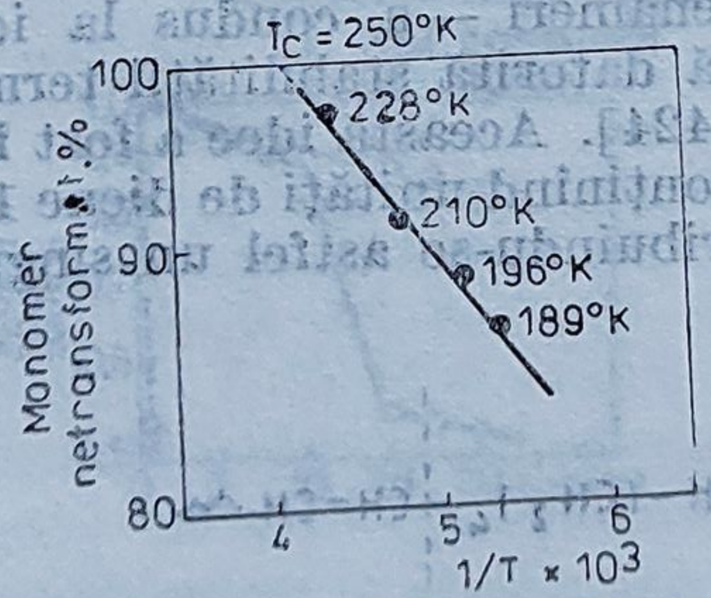


Fig. 22. — Reprezentarea Arrhenius pentru concentrația de echilibru a ciclohexenei la diferite temperaturi în prezența sistemului catalitic $Sn(CH_3)_4/WCl_6$. Rapoarte molare inițiale CH :Sn :W = 327 : 2,4 :1.
$[CH]_0$ = 9,8 M în toluen.

[435] au determinat această temperatură grafic (fig. 22), obținînd următoarele valori orientative: $T_c = -23°C$, $\Delta H = -1\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta S =$

$= -17\ \text{J} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Amestecul de oligomeri ($\overline{M}_n \leqslant 1600$) se descompune în CH conform relației (4—309) dacă este adus la $t > T_c$ (fig. 23).

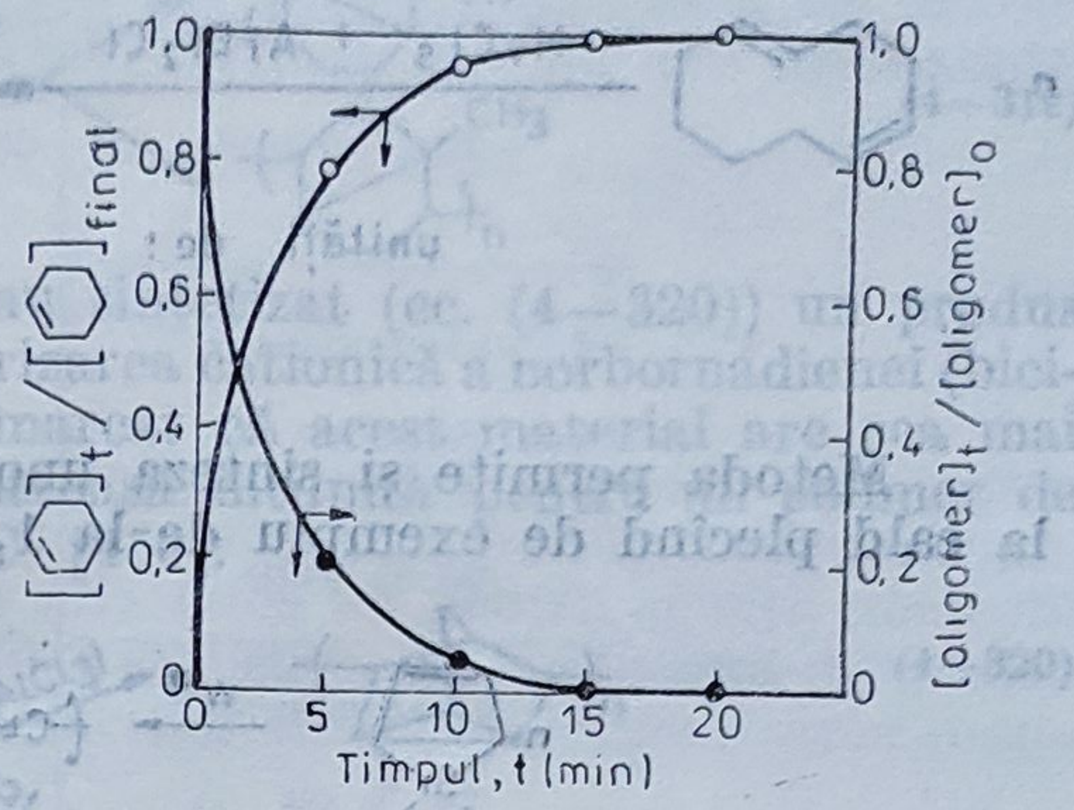
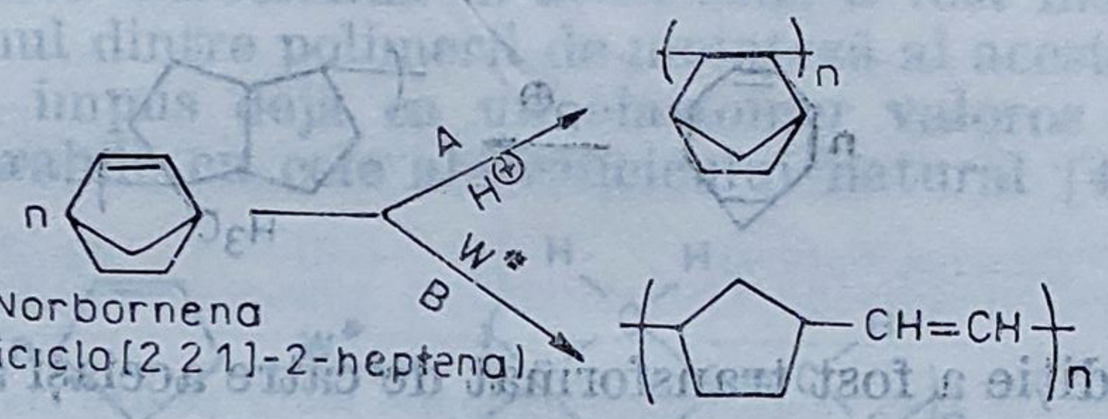
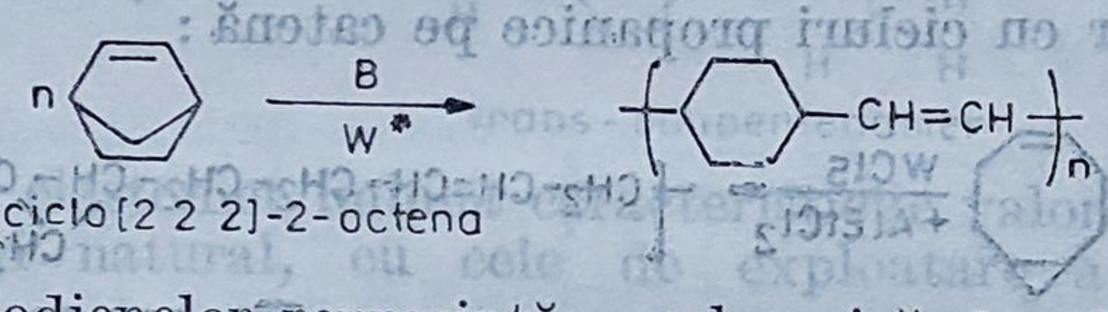


Fig. 23. — Metateza oligomerilor de *CH* cu sistemul catalitic $Sn(CH_3)_4/WCl_6$; Sn : $W = 2{,}6$ mol/mol, în toluen la 25°C.

Ofstead [443] a arătat însă că inelul ciclohexenic poate fi deschis cu ușurință dacă acesta face parte dintr-un sistem biciclic ce-l forțează probabil să adopte o conformație tip „baie" cu un conținut energetic mai mare [417], cazul norbornenei sau biciclo [2.2.2]-2-octenei.

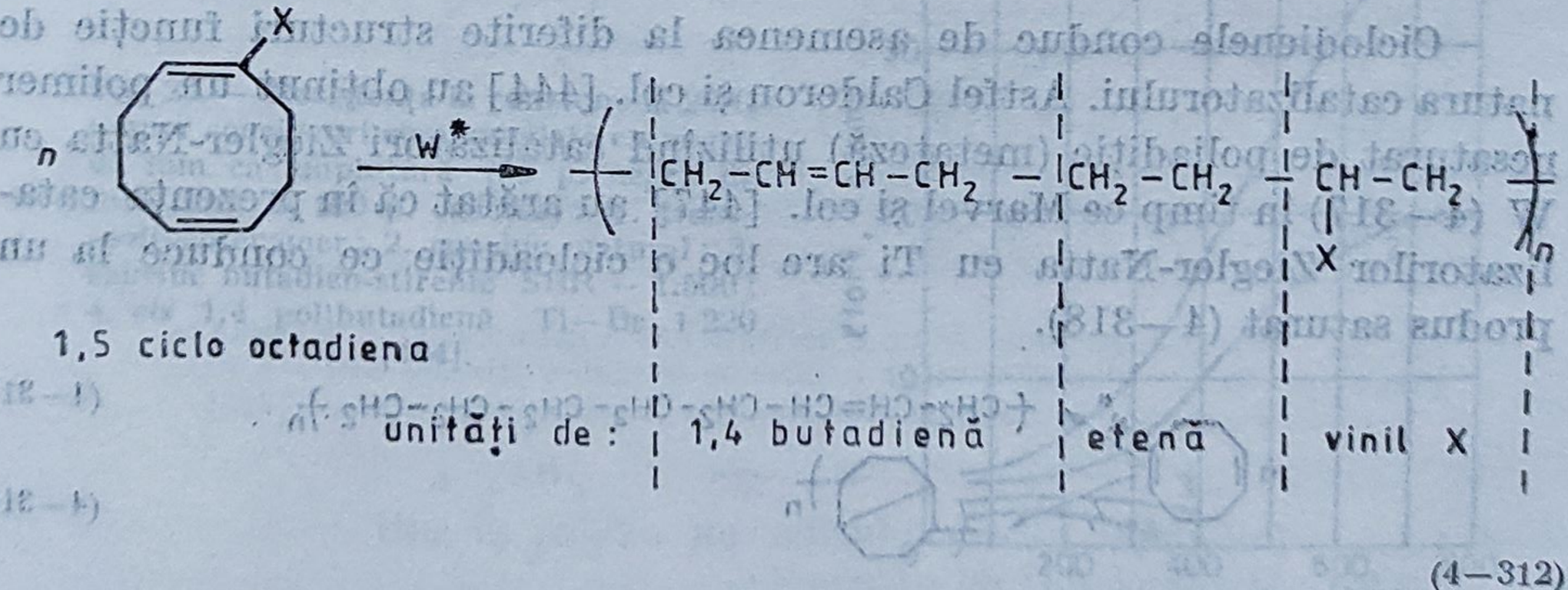


(4—310)



(4—311)

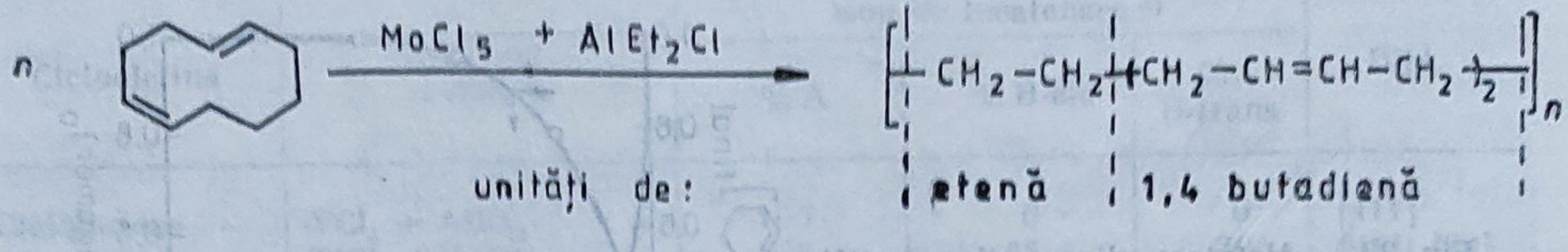
Poliadiția ciclodienelor reprezintă o cale unică de obținere a unor copolimeri alternanți de natură binară sau ternară [444]:



(4—312)

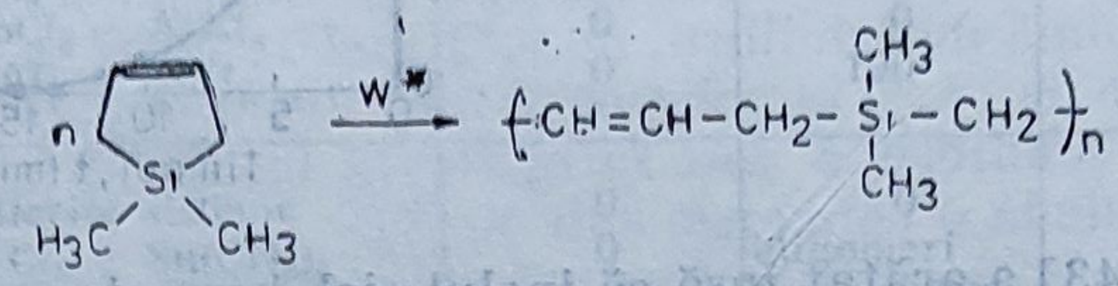
În mod similar Furukawa și Mizoe [445] au preparat un copolimer bloc etilenă : butadienă = 1 :2 prin poliadiația prin deschidere de inel a

cis, trans-ciclodeca-1,5-dienei :



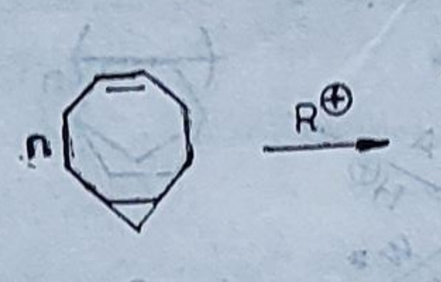
(4—313)

Metoda permite și sinteza unor elastomeri siliconici vulcanizabili la cald plecînd de exemplu de la 1,1 dimetil-1-silaciclobutenă-3 [446],



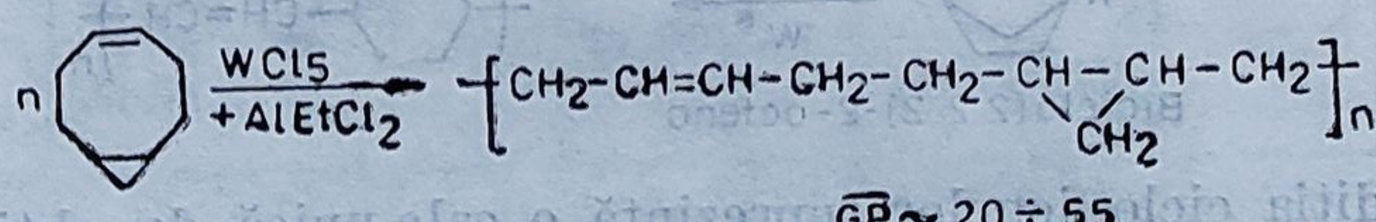
(4—314)

Un caz interesant de încatenare prezintă biciclo [6.1.0]-4-nonena (4—274). Acest monomer a fost polimerizat de Pinazzi și col. [400] printr-o reacție trans-anulară inițiată cationic :



(4—315)

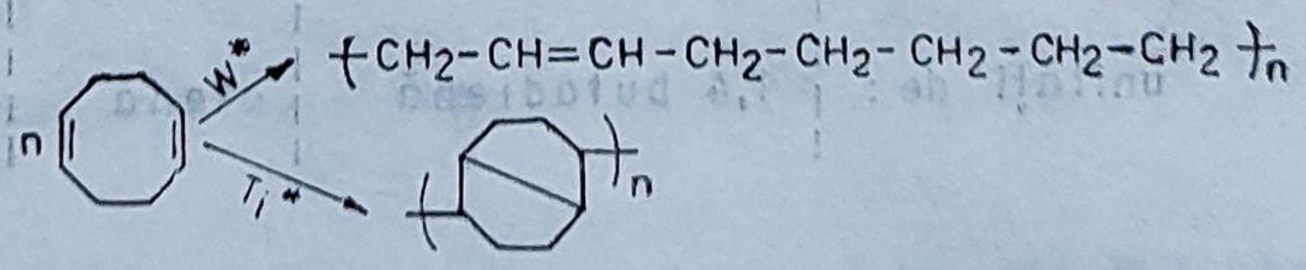
iar prin poliadiție a fost transformat de către aceiași autori [447] într-un polimer liniar cu cicluri propanice pe catenă :



(4—316)

$\overline{GP} \sim 20 \div 55$
conv.~50 %

Ciclodienele conduc de asemenea la diferite structuri funcție de natura catalizatorului. Astfel Calderon și col. [444] au obținut un polimer nesaturat de poliadiție (metateză) utilizînd catalizatori Ziegler-Natta cu W (4—317) în timp ce Marvel și col. [447] au arătat că în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta cu Ti are loc o cicloadiție ce conduce la un produs saturat (4—318).

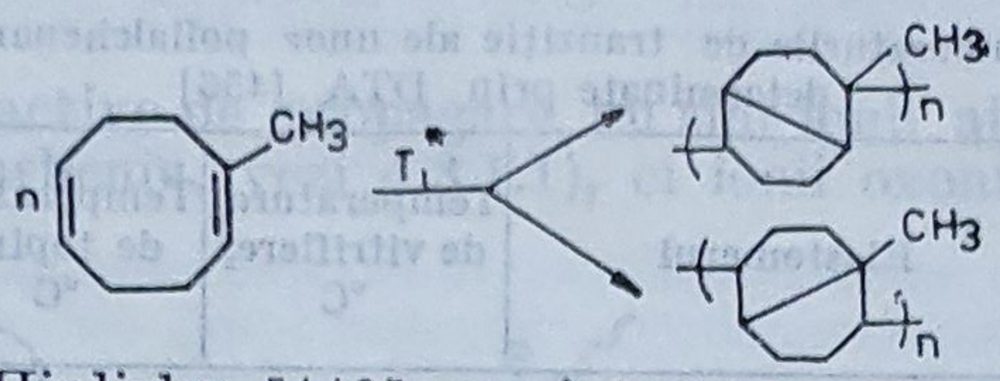


(4—317)

(4—318)

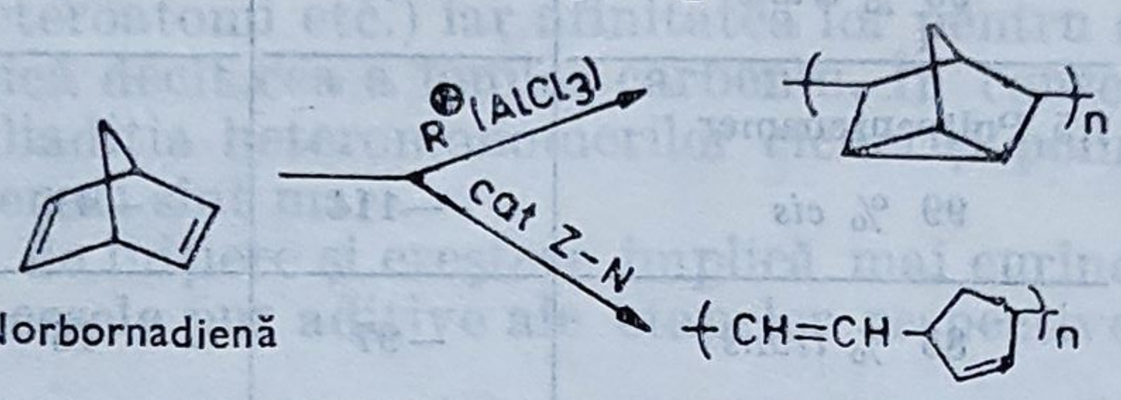
În mod similar Valvassori și col. [448] au propus două structuri saturate la cicloadiția cis, cis-1-metil-1,5-octadienei promovate de siste-

mul Al $(i-Bu)_3 - TiCl_4$:



(4—319)

Kennedy și Hinlicky [449] au sintetizat (ec. (4—320)) un produs solubil complet saturat prin polimerizarea cationică a norbornadienei (biciclo [2.2.1]-2,5-heptadienei). De remarcat că acest material are cea mai înaltă temperatură de tranziție vitroasă întîlnită pentru un polimer de natură hidrocarbonată, $T_g = 320°C$ [450].



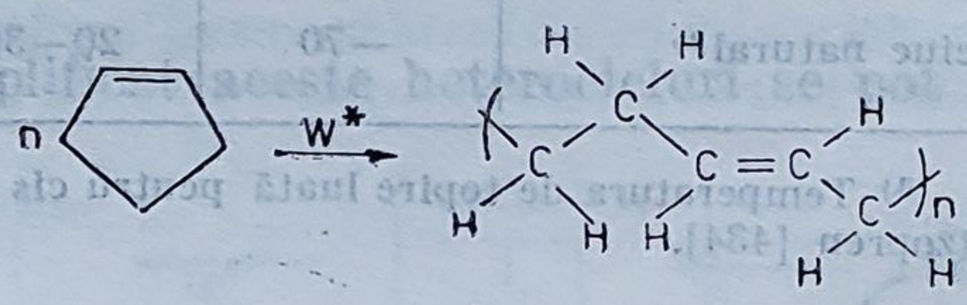
(4—320)

Norbornadienă

(4—321)

În mod contrastant, în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta se formează un elastomer ($T_g < 0°C$) [451] (ec. (4—321)).

Cea mai studiată cicloolefină în acest sens a fost însă ciclopentena [424, 434, 452]. Unul dintre polimerii de metateză ai acesteia, trans-polipentenamerul, s-a impus deja ca un elastomer valoros ale cărui proprietăți sînt comparabile cu cele ale cauciculului natural [434, 452, 453].



(4—322)

trans - polipentenamer

De fapt acest elastomer îmbină caracteristicile valoroase de prelucrare a cauciucului natural, cu cele de exploatare a cauciucurilor

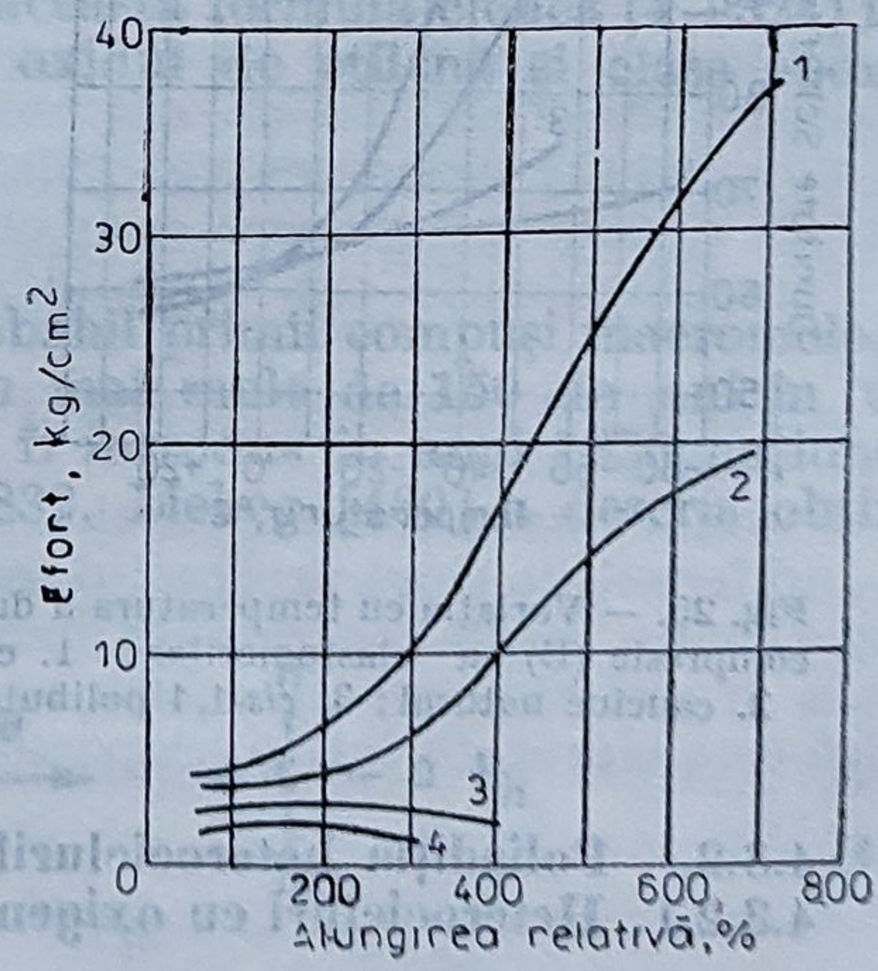


Fig. 24. — Rezistența la coliziune la 23°C a unor cauciucuri compoundate cu negru de fum ca umplutură (50 p. negru de fum HAF la 100 p. cauciuc): 1. trans--polipentenamer; 2. cauciuc natural; 3. cauciuc butadien-stirenic SBR — 1.500; 4. *cis* 1,4 polibutadienă Ti—Br 1 220 [454].

sintetice (fig. 24). Cis-polipentenamerul are în schimb o bună comportare la temperaturi coborîte (tabela 51 și fig. 25).

Tabela 51

Temperaturile de tranziție ale unor polialchenameri determinate prin DTA [456]

Elastomerul	Temperatura de vitrifiere, °C	Temperatura de topire, °C
1,4 Polibutadiena		
98 % *cis*	—95	2
98 % *trans*	—80	76
1,5 Polipentenamer		
99 % *cis*	—114	—41
85 % *trans*	—97	18
1,8 Polioctenamer		
93 % *cis*	—108	18
90 % *trans*	—	62
Cauciuc natural[a)]	—70	20—30

[a)] Temperatura de topire luată pentru cis 1,4 poliizopren [434].

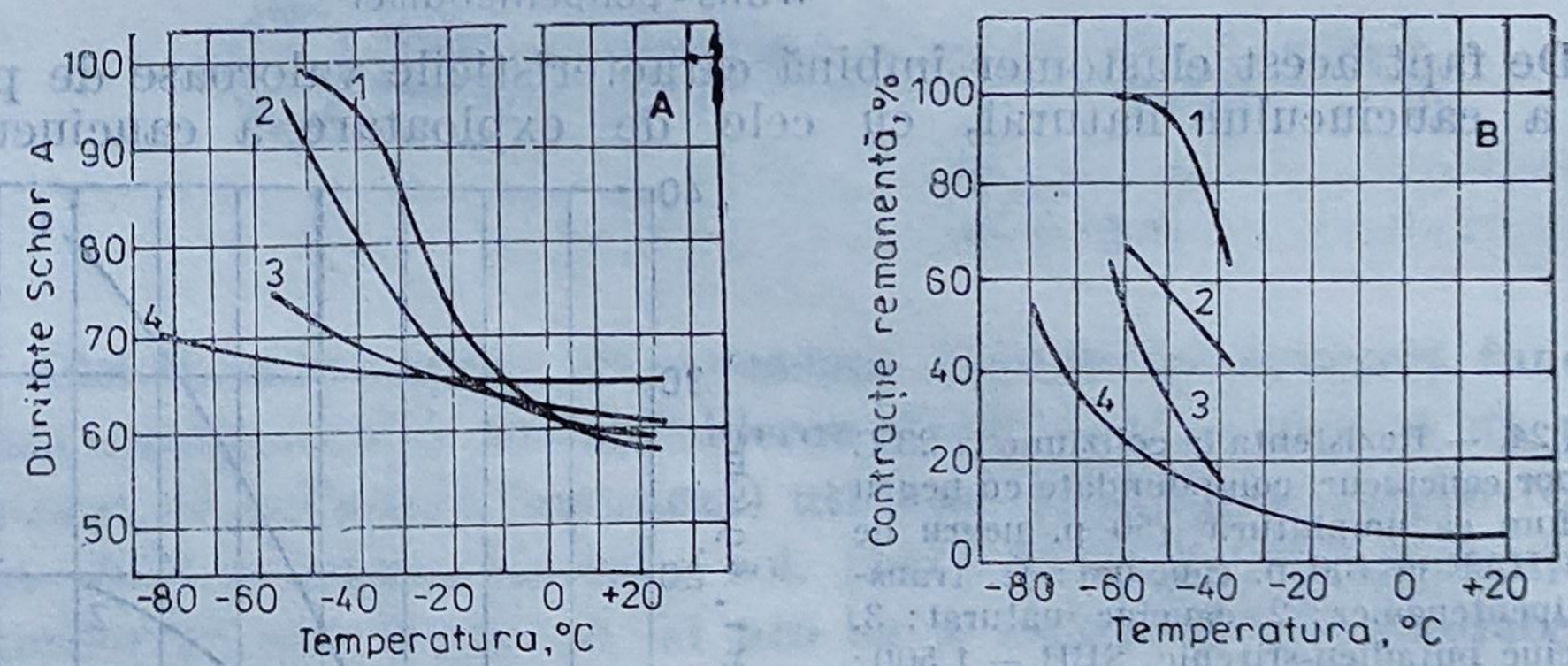


Fig. 25. — Variația cu temperatura a durității (A) și deformației remanente la compresie (B) a elastomerilor: 1. cauciuc butadien stirenic SBR—1.500; 2. cauciuc natural; 3. *cis*-1,4 polibutadienă; 4. *cis*-polipentenamer [455].

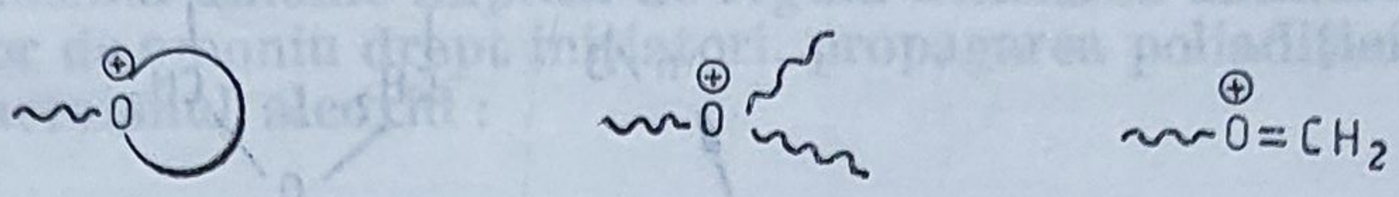
4.3.2. Poliadiția heterociclurilor cu oxigen și sulf

4.3.2.1. Heterocicluri cu oxigen

Poliadiția heterociclurilor — în special a celor cu oxigen în inel — prezintă următoarele caracteristici particulare, dacă se consideră, de exem-

plu, procesele cationice comparativ cu polimerizarea legăturilor duble >C=C< [457]:

1. Centrele active de propagare nu sînt ionii atomului de carbon (de regulă ionii carbeniu, vezi 4.3.1.1), ci ionii oxoniu sau carboxoniu, mult mai stabili:



(4—323)

Reactivitatea şi structura ionilor oxoniu crescători depind de natura monomerului din care aceştia provin (derivaţi alifatici sau ciclici, cu unul sau mai mulţi heteroatomi etc.) iar afinitatea lor pentru agenţii nucleofili este mult mai mică decît cea a ionilor carbeniu. În consecinţă diferenţele cinetice între poliadiţia heteromonomerilor ciclici şi polimerizarea monomerilor carbocatenari sînt mari.

2. Etapele de iniţiere şi creştere implică mai curînd reacţii de substituţie decît procesele pur aditive ale etapelor respective de la polimerizarea vinilică.

3. Macromoleculele formate conţin aceiaşi heteroatomi în lanţul principal ca şi monomerii supuşi poliadiţiei şi pot reacţiona în consecinţă cu toţi agenţii activi din sistem.

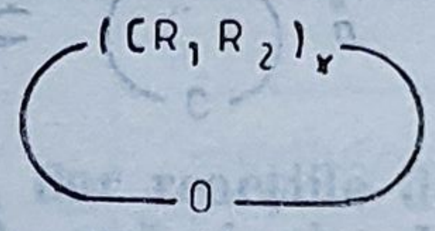
4.3.2.1.1. Poliadiţia heterociclurilor cu un atom de oxigen în moleculă

În mod simplificat aceste heterocicluri se pot reprezenta generic ca în (4—324):

unde:

R_1, $R_2 = H$, alchil sau alchil substituit;

$x = 1, 2, 3, \ldots$

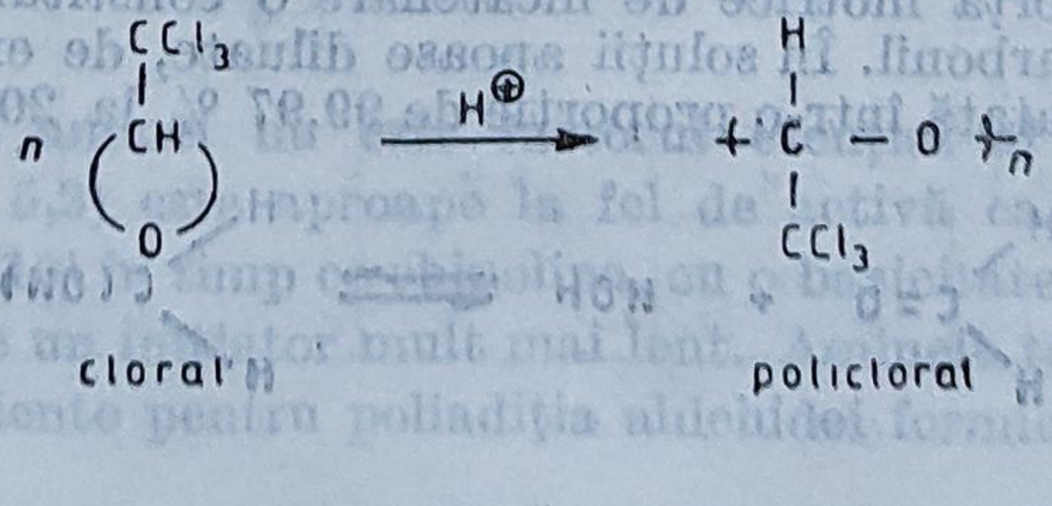


(4—324)

Pentru R_1, $R_2 = H$ şi $x = 1$ această formulă ciclică (4—324) reprezintă formaldehida, pentru $x = 2$ oxidul de etilenă şi clasa epoxizilor 1,3 etc.

A. *Polialdehidele* ($x = 1$)

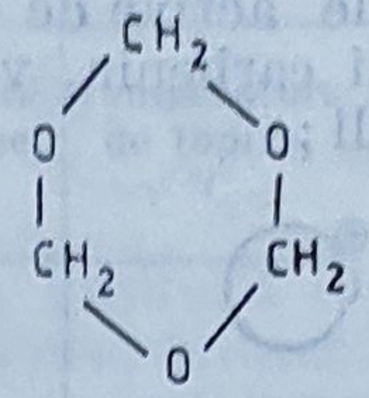
Polimerii aldehidelor sînt probabil primii compuşi macromoleculari sintetici [458], fiind semnalaţi cu mai mult de 150 de ani în urmă, înainte chiar ca Berzelius [459] să fi introdus în anul 1833 noţiunea de polimer. Cu un an înainte, în 1832, Liebeg [460] a descris obţinerea policloralului:



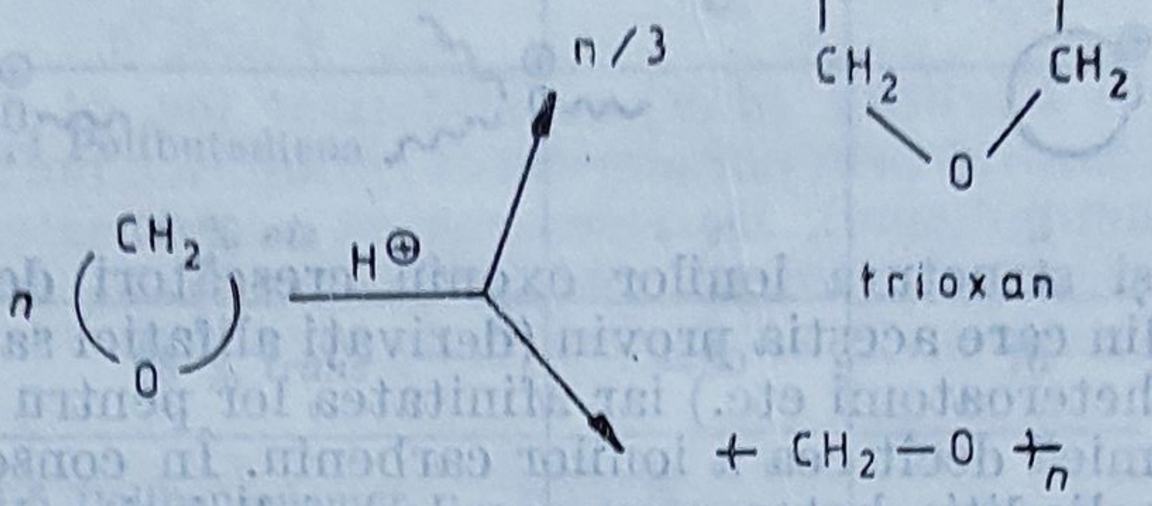
cloral — policloral

(4—325)

În 1859, Butlerov [461] a izolat, la hidroliza diiodmetanului (prima sinteză a formaldehidei), trioxanul și polimerii inferiori ai aldehidei formice :



trioxan (4—326)



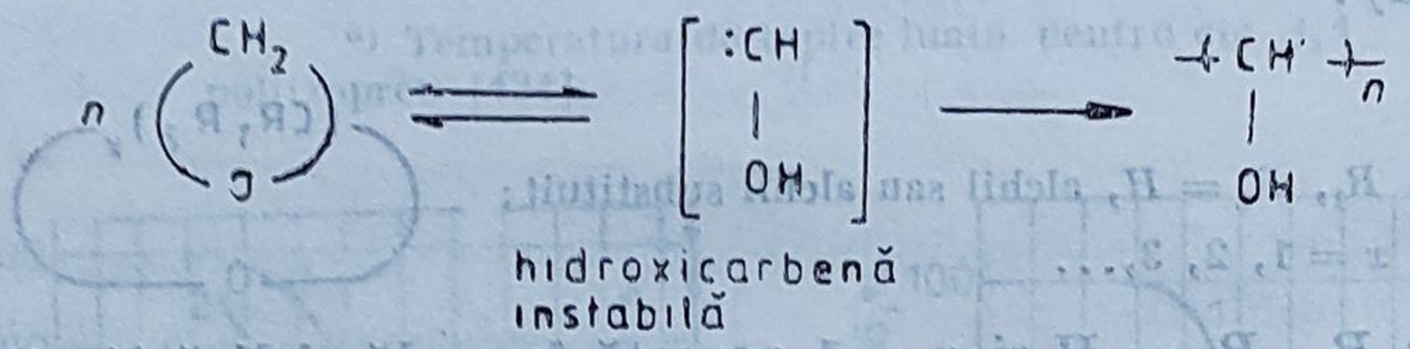
Paraformaldehidă (4—327)

$n = 10 - 15$

A.1 *Aldehida formică* (R_1, $R_2 = H$)

Poliformaldehida și policloralul au putut fi izolate deoarece acești polieteri sînt stabili la $t > 20°C$. Polimerii aldehidelor alifatice superioare au temperatura de plafon (vezi (4—84)), T_c, la presiune atmosferică, mult sub 20°C și, (cf. ec. (4—88)), doar la presiuni de ordinul a $10^8 N \cdot m^{-2}$ (10^3 atm.) ating această temperatură [458].

Prin poliadiția formaldehidei se formează lanțuri oximetilenice (4—327) iar prin polimerizare catene hidroximetilenice :



hidroxicarbenă instabilă (4—328)

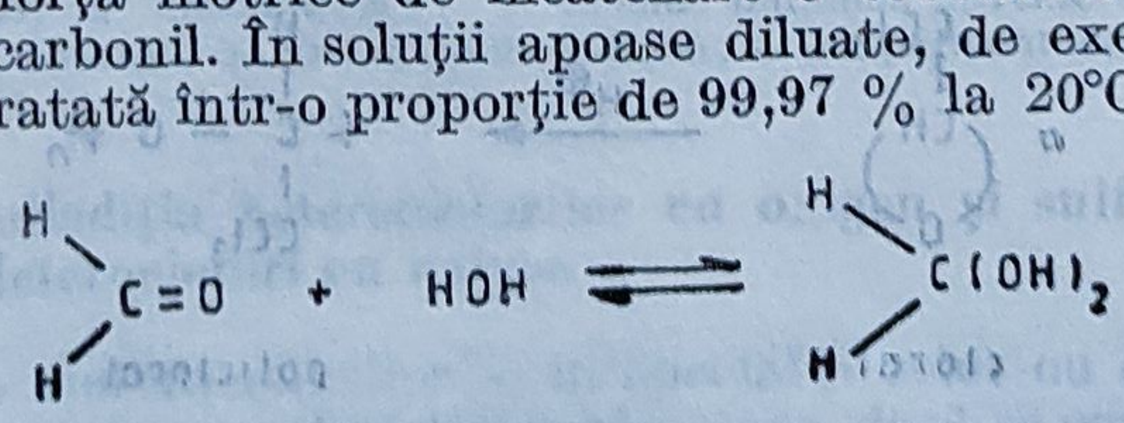
Polihidroximetilenele apar în general în cantități foarte mici, dar în prezență de Tl(OH) s-au obținut conversii (via hidroxicarbenă) de circa 90% [462]. Deoarece reacțiile Cannizzaro sînt predominante, în mediul de sinteză se formează doar oligomeri cu $n \leqslant 6$ (hexoze).

Polioximetilenele pot fi rezultatul a două procese de încatenare distincte :

— poliadiția aldehidei formice (sau a trimerului ciclic al acesteia) în mediu anhidru ;

— condensarea monomerului solvatat în apă sau alcooli.

Indiferent de tipul procesului, reacțiile decurg doar prin mecanisme ionice. Cinetic, forța motrice de încatenare o constituie capacitatea de adiție a grupei carbonil. În soluții apoase diluate, de exemplu, aldehida formică este hidratată într-o proporție de 99,97 % la 20°C :

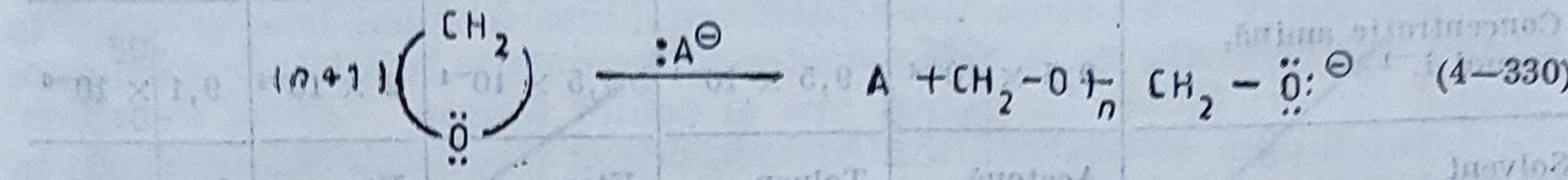


(4—329)

Energetic însă, forţa motrice o reprezintă cristalizarea spontană a lanţurilor de polioximetilenă pe măsură ce se formează.

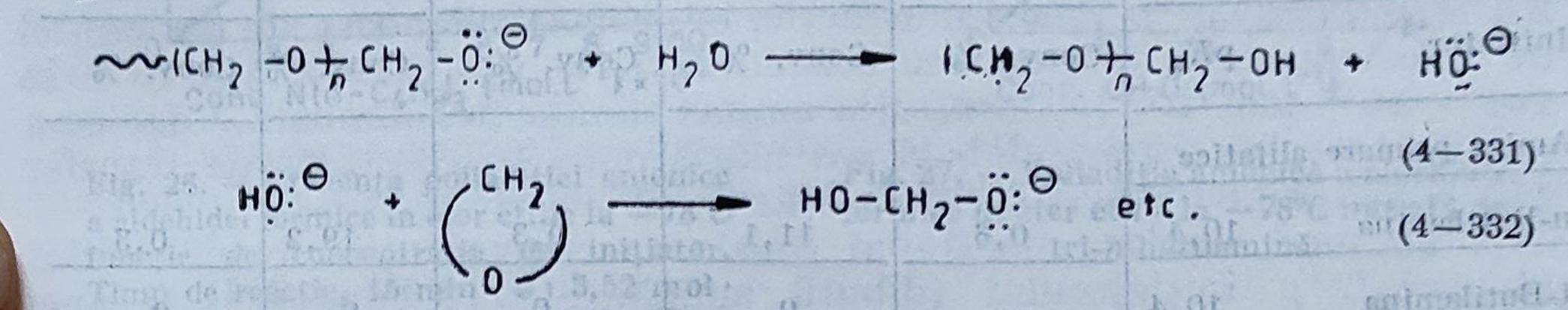
A.1.1. *Poliadiţia în medii aprotice*

Mecanismul anionic implică de regulă utilizarea aminelor, fosfinelor sau sărurilor de amoniu drept iniţiatori, propagarea poliadiţiei fiind asigurată de macroionul alcoxid :



(4—330)

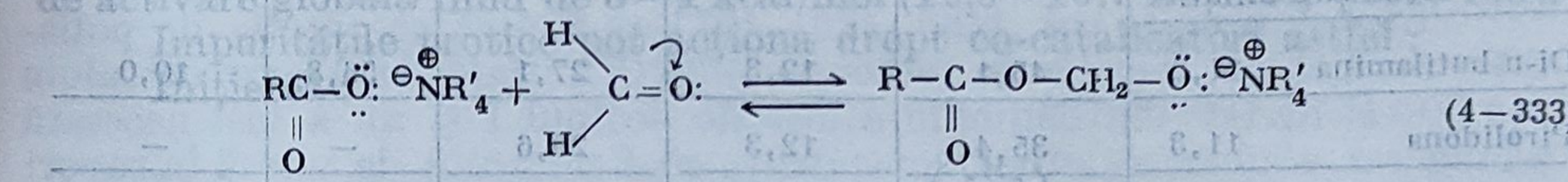
Reacţiile de transfer de lanţ sau ocluzionarea capetelor active determină terminarea poliadiţiei. Un agent de transfer greu de evitat îl reprezintă în acest caz apa :



(4—331)

(4—332)

Eficienţa iniţierii cu săruri de amoniu depinde de caracterul nucleofil al anionului care adiţionează la atomul de carbon pozitivat aldehidic :



(4—333)

Etapa de iniţiere în acest caz este lentă, dar reacţiile de transfer către impurităţile protice din sistem (urme de apă şi alcool) măresc probabil eficacitatea acestor iniţiatori.

Bazele Lewis, în particular aminele terţiare, sînt iniţiatori extrem de reactivi pentru poliadiţia aldehidei formice, chiar la concentraţii de 10^{-6} mol/L per mol/L de monomer (tabela 52). Kenn şi col. [463, 464] sugerează formarea unei perechi ionice intramoleculare (Zwitter-ion), prin adiţia electrofilă a formaldehidei la amină :

(4—334)

Bazicitatea aminei nu este factorul esenţial al iniţierii deoarece piridina ($pK_a = 5{,}2$) este aproape la fel de activă ca o amină terţiară alifatică ($pK_a \sim 10$) în timp ce chinolina, cu o bazicitate similară piridinei ($pK_a = 4{,}9$), este un iniţiator mult mai lent. Aminele terţiare sînt probabil cele mai eficiente pentru poliadiţia aldehidei formice deoarece ele nu

Tabela 52

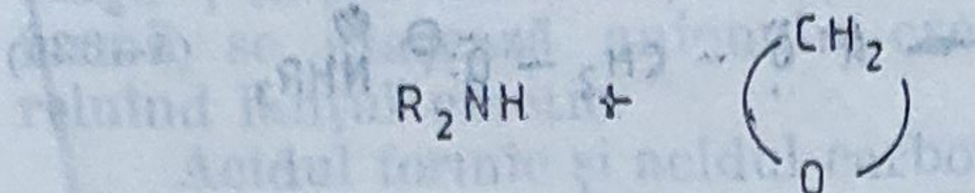
Poliadiţia aldehidei formice în soluţie la −78°C iniţiată de amine. Conversia la 15 min. [463, 464]

Condiţii de reacţie:

Concentraţie monomer, $mol \cdot L^{-1}$	2,76	4,85	3,20	5,30	4,40
Concentraţie amină, $mol \cdot L^{-1}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	$9,1 \times 10^{-6}$
Solvent	Acetonă	Toluen	Eter	Eter	Eter
Constanta dielectrică a solventului (−78°C)	34,5	2,6	7,5	7,5	7,5
Iniţiator pK_a	Conv. %	Conv. %	Conv. %	Conv. %	Conv. %
Amine primare alifatice					
n-Butilamina 10,4	0,6	11,1	0,3	19,2	0,3
t-Butilamina 10,4	—	0	0	0	0
Ciclohexil amina 10,6	—	0	0	0	0
Amine secundare alifatice					
Di-n-butilamina 11,2	45,1	12,3	27,1	56,8	10,0
Pirolidona 11,3	35,4	12,3	29,6	—	—
Amine terţiare alifatice					
Tri-n-butilamina 10,9	49,2	14,4	41,4	67,6	13,2[a)]
Dimetil-t-butilamina 10,5	—	—	—	—	4,8[a)]
Dimetilciclohexilamina —	25,4	12,3	26,8	48,4	4,8[a)]
Amine aromatice ciclice					
Piridina 5,2	25,3	—	26,6	53,2	7,7[a)]
Chinolina 4,9	—	—	2,3	5,0	—
Aril amine					
Anilina 4,6	0	0	0	0	—
Dimetilanilina 5,1	2,6	9,0	0	1,3	—
Difenilamina 0,85	0	0	0	0	—

[a)] $\overline{M}_w = 225\,000 \div 330\,000$.

pot forma, cu aminele primare sau secundare, compuși metilolici cu monomerul cu capacitate redusă de reinițiere (datorită unei bazicități scăzute) :



(4—335)

Viteza inițială de poliadiție este proporțională atît cu concentrația aminei terțiare (fig. 26) cît și cu cea a aldehidei formice (fig. 27), energia

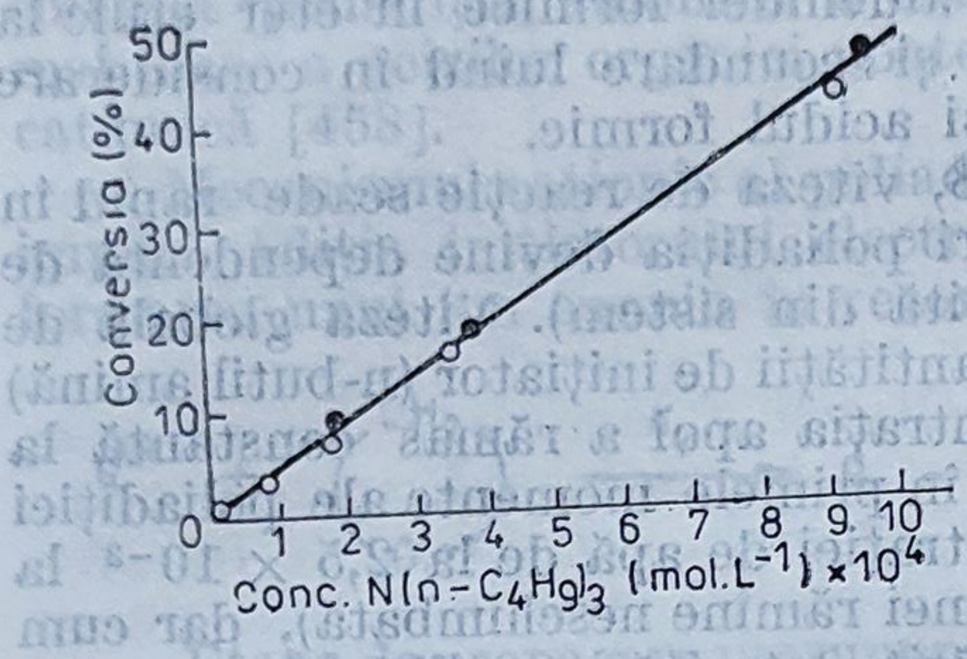


Fig. 26. — Eficiența poliadiției anionice a aldehidei formice în eter etilic la —78°C funcție de concentrația de inițiator. Timp de reacție, 15 min (●) 3,52 mol·L^{-1} CH_2O; (○) 3,64 mol·L^{-1} CH_2O [458].

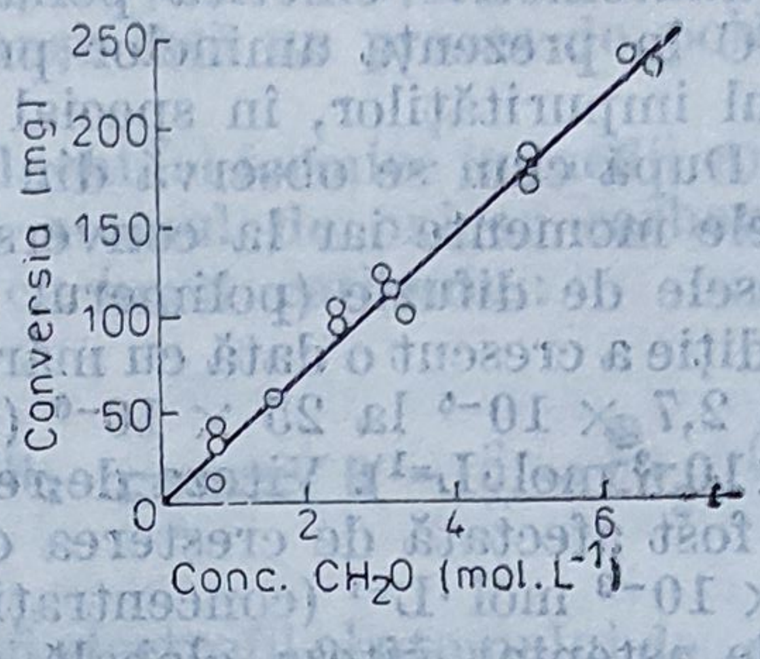
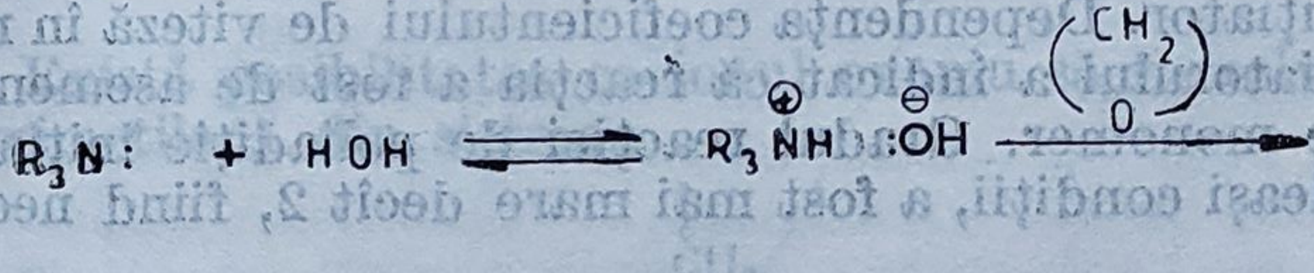


Fig. 27. — Poliadiția anionică a aldehidei formice în eter etilic la —78°C inițiată de tri-*n*-butilamină.

de activare globală fiind de 3—4 kcal/mol (12,5—16,7 kJ/mol) [464, 465].

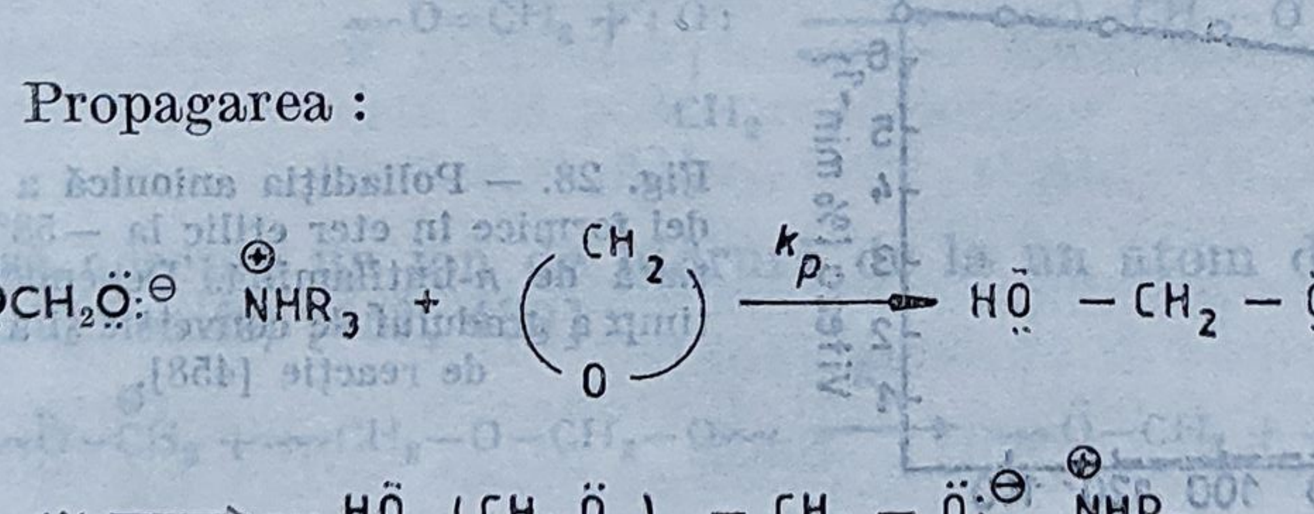
Impuritățile protice pot acționa drept co-catalizatori astfel :

Inițierea :



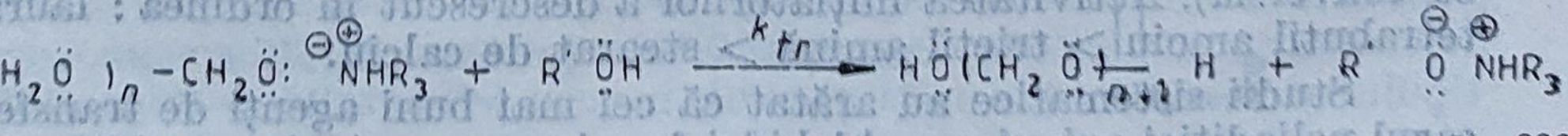
(4—336)

Propagarea :



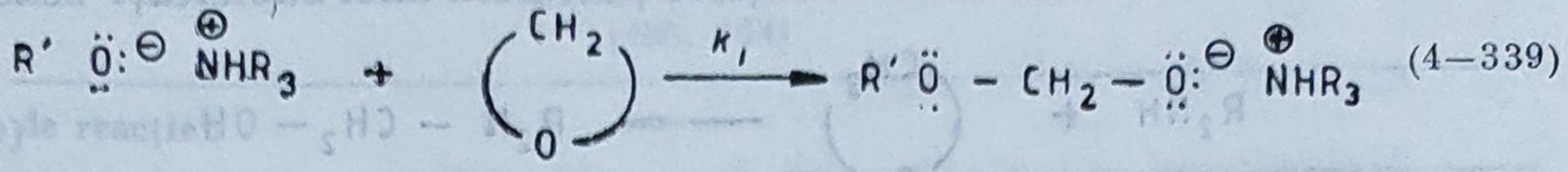
(4—337)

Transfer :



(4—338)

Reinițiere :



(4—339)

Fosfinele, în particular trifenil fosfina, $P(C_6H_5)_3$, sînt inițiatori mai puternici decît aminele terțiare [458].

Machacek și col. [466—472] și Vesely și Mejzlik [473, 474] au studiat dilatometric cinetica poliadiției aldehidei formice în eter etilic la —58°C în prezența aminelor primare și secundare luînd în considerare efectul impurităților, în special apa și acidul formic.

După cum se observă din fig. 28, viteza de reacție scade rapid în primele momente iar la conversii mari poliadiția devine dependentă de procesele de difuzie (polimerul precipită din sistem). Viteza globală de poliadiție a crescut o dată cu mărirea cantității de inițiator (n-butil amină) de la $2{,}7 \times 10^{-6}$ la 25×10^{-6} (concentrația apoi a rămas constantă la $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol $\cdot L^{-1}$). Viteza de reacție, în primele momente ale poliadiției nu a fost afectată de creșterea concentrației de apă de la $2{,}5 \times 10^{-3}$ la 104×10^{-3} mol $\cdot L^{-1}$ (concentrația aminei rămîne neschimbată), dar cum era de așteptat viteza globală s-a mărit datorită reacțiilor de transfer ($\overline{M}_w$ a polioximetilenei formate a scăzut).

În mod similar, menținînd constante concentrațiile monomerului ($4{,}7$mol $\cdot L^{-1}$), inițiatorului (dibutil amină, 8×10^{-6} mol $\cdot L^{-1}$) și apei ($2{,}5 \times 10^{-3}$ mol $\cdot L^{-1}$) dar crescînd concentrația acidului formic în sistem (pînă la 8×10^{-3} mol $\cdot L^{-1}$), viteza inițială de poliadiție a scăzut o dată cu masa moleculară a polimerului obținut.

Enikolopian și col. [465, 475—477] au arătat că reacția de poliadiție a aldehidei formice în toluen la —30°C inițiată de stearat de calciu sau laurat de tetrabutilamoniu a fost de ordinul I și nu a fost necesară adăugarea unui coinițiator. Dependența coeficientului de viteză în raport cu concentrația inițiatorului a indicat că reacția a fost de asemenea de ordinul 1 și față de monomer. Gradul reacției de poliadiție inițiată de trietil amină, în aceleași condiții, a fost mai mare decît 2, fiind necesară

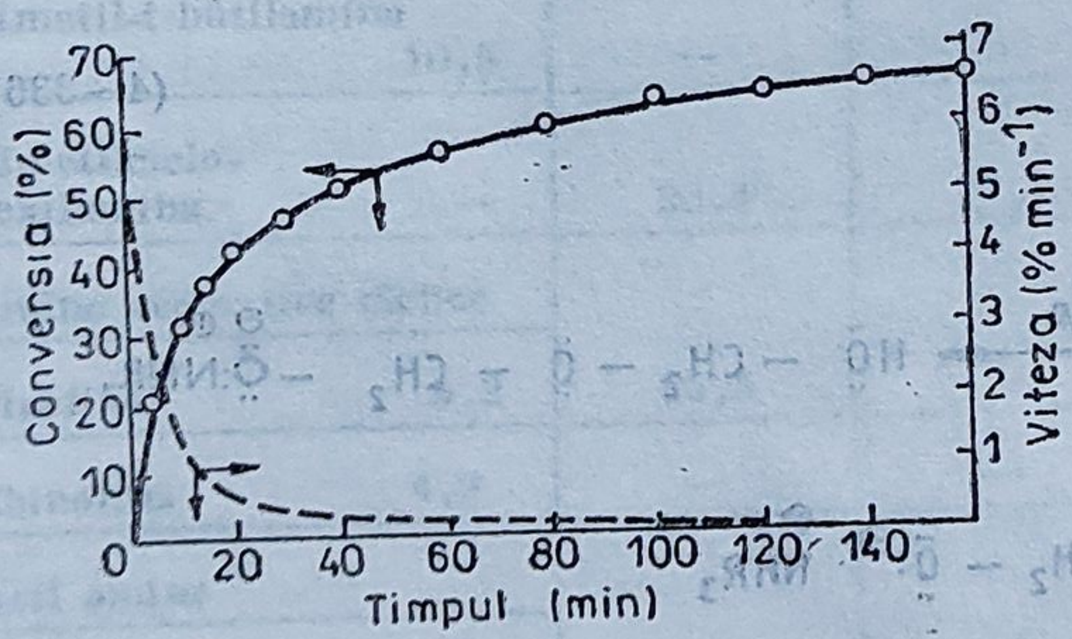


Fig. 28. — Poliadiția anionică a aldehidei formice în eter etilic la —58°C inițiată de *n*-butilamină. Dependența de timp a gradului de conversie și a vitezei de reacție [458].

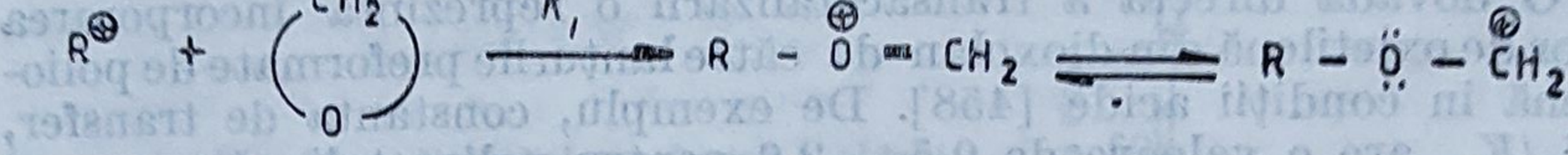
prezența coinițiatorilor protici. Greutatea moleculară a polioximetilenei formate a crescut cînd apa din sistem a fost consumată (DP a crescut cu conversia). Activitatea inițiatorilor a descrescut în ordinea : laurat de tetrabutil amoiu > trietil amină > stearat de calciu.

Studii sistematice au arătat că cei mai buni agenți de transfer, în cazul poliadiției anionice a aldehidei formice, prezenți de regulă în sistem

ca impurităţi din monomer, sînt apa, metanolul şi formiatul de metil [458, 478]. În cazul primilor doi compuşi transferul implică cedarea unui proton grupării terminale alcoxidice a macroanionului crescător, HO^- sau CH_3O^-, asigurînd reiniţierea, iar în cel al formiatului de metil gruparea formil se ataşează anionului crescător, inactivîndu-l, anionul metoxid reluînd lanţul cinetic.

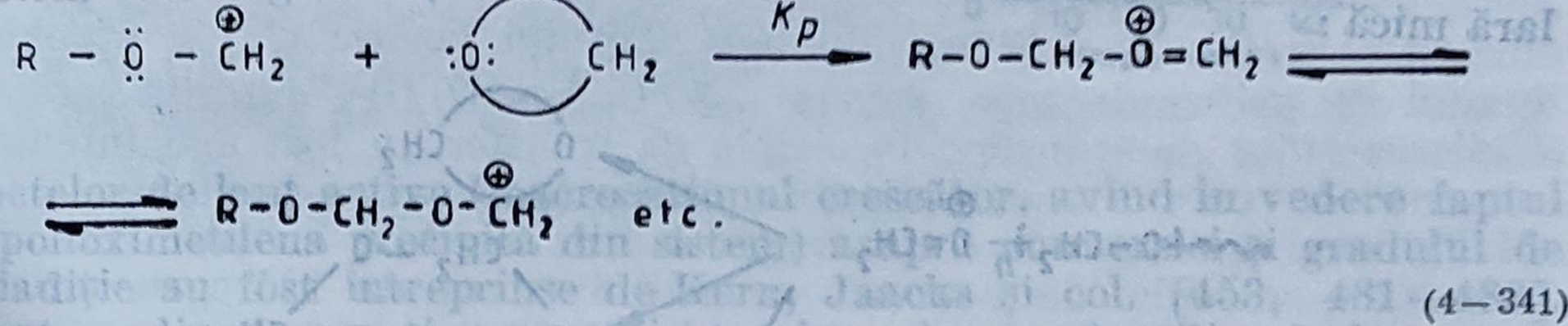
Acidul formic şi acidul carbonic nu sînt activi ca agenţi de transfer în acest caz deoarece, după terminarea reacţiei prin cedarea unui proton, anionii $HCOO^-$ şi $HOCOO^-$ sînt nucleofili prea slabi pentru reiniţierea poliadiţiei. O concentraţie de 10^{-2} moli CO_2/mol aldehidă formică inhibă complet poliadiţia anionică a acesteia [479]. Prezenţa în concentraţie mai mare a acizilor organici poate declanşa însă un proces de poliadiţie cationică [458].

Mecanismul cationic al poliadiţiei aldehidei formice în medii anhidre implică adiţia iniţiatorului electrofil la atomul de oxigen carbonilic şi formarea unui ion oxoniu în rezonanţă cu ionul carbeniu :



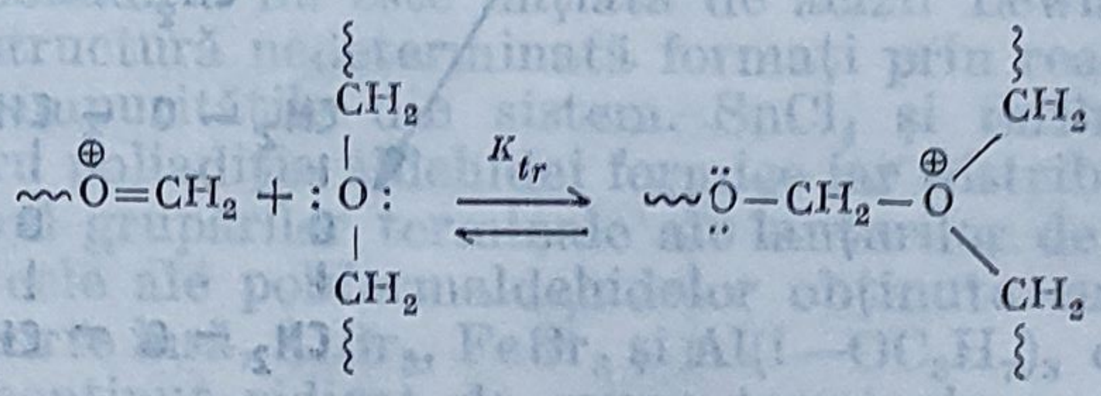
(4—340)

Etapa de propagare presupune atacul electrofil al atomului de carbon metilenic asupra atomului de oxigen negativat din noua unitate de monomer :



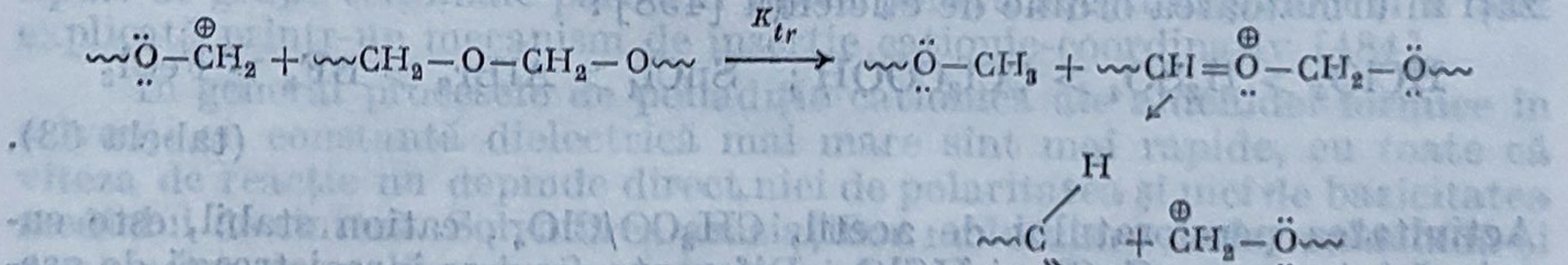
(4—341)

Există posibilitatea ca ionul oxoniu să fie solvatat de lanţurile de polioximetilenă din sistem :



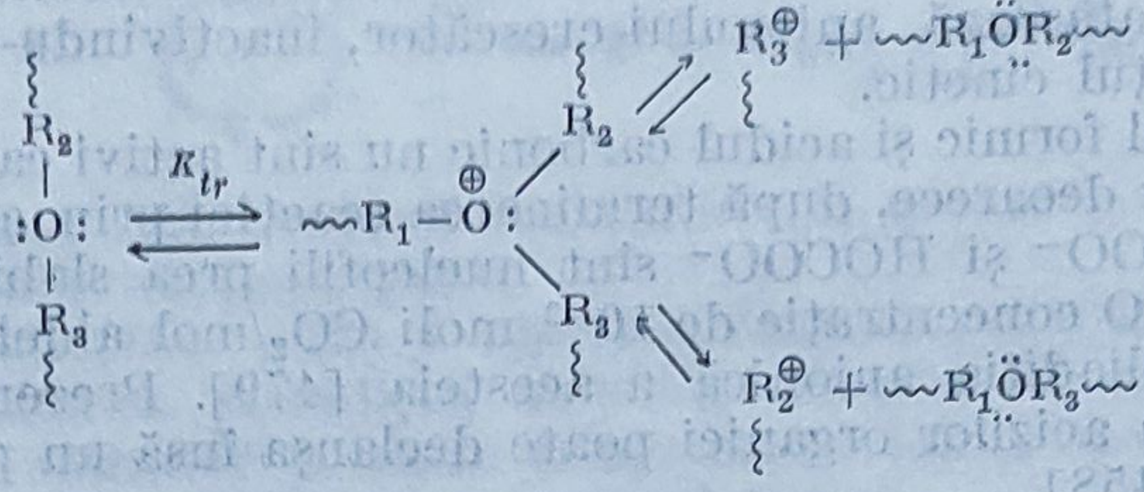
(4—342)

sau să accepte un ion de hidrură de la un atom de carbon din catenă, (hydride shift) [457, 480] :



(4—343)

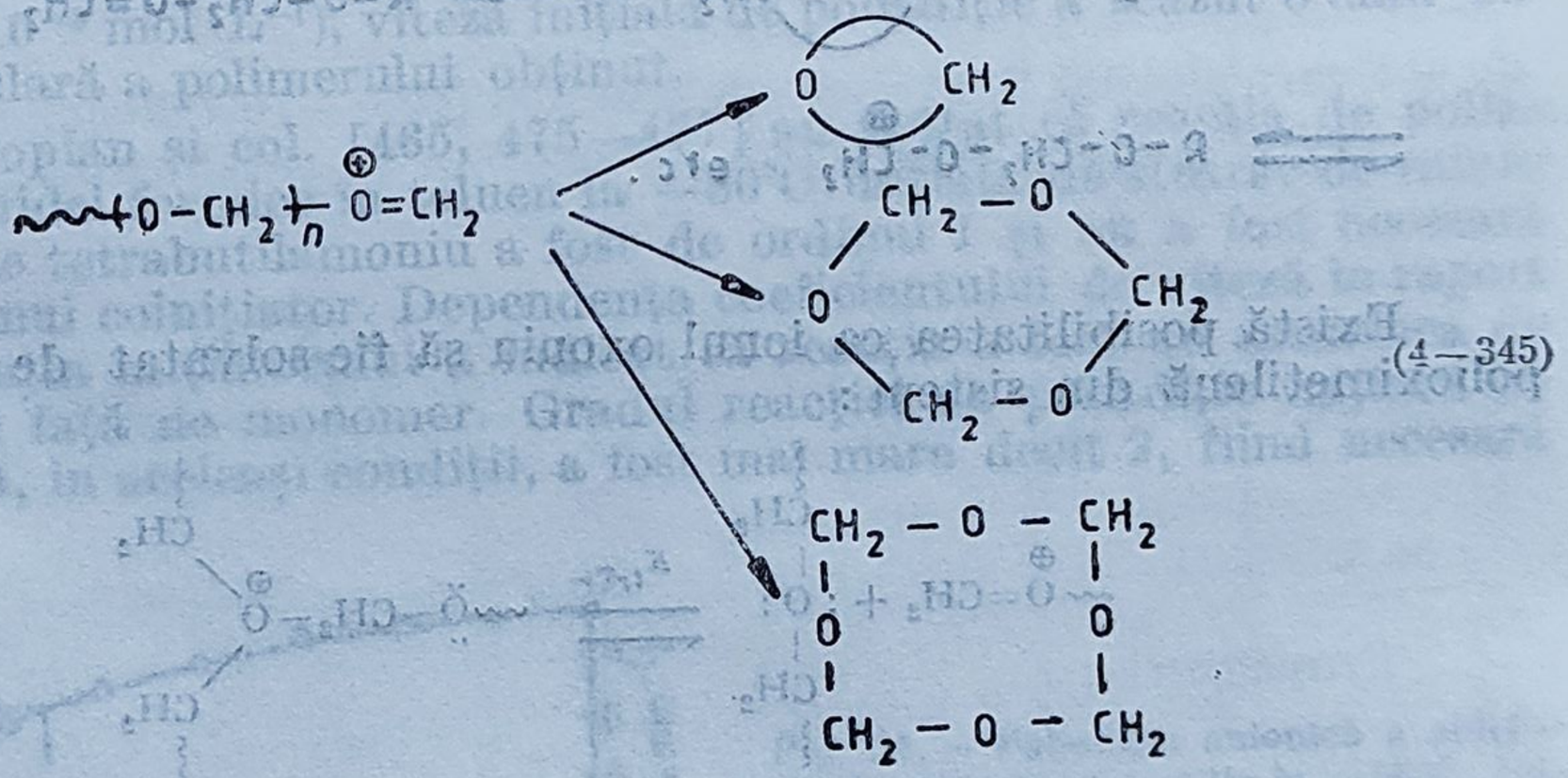
În aceste cazuri, orice agent electrofil, R_1 (capăt activ de lanț inițiator sau impuritate) este potențial reactiv față de un lanț polioximetilenic „inert" dînd naștere la un ion oxoniu ce se poate descompune în mai multe moduri:



(4—344)

Aceste reacții (4—342 ÷ 4—344) sînt denumite de transacetalizare și determină rearanjarea distribuției maselor moleculare ale poliformaldehidei pe parcursul poliadiției. Viteza de transacetalizare este însă mică în comparație cu cea de poliadiție dar crește rapid cu temperatura de reacție. O dovadă directă a transacetalizării o reprezintă încorporarea unităților de oxietilenă din dioxolan de către lanțurile preformate de polioximetilenă în condiții acide [458]. De exemplu, constanta de transfer, $C_{tr} = K_{tr}/K_p$, are o valoare de 0,5 — 2,0 pentru poliacetali, dar numai 0,026 pentru formiatul de metil și 0,0006 pentru derivații halogenați [462].

Un efect important al proceselor de solvatare a sarcinilor pe lanț îl constituie formarea produselor secundare de reacție cu greutate moleculară mică:



(4—345)

Inițiatorii pentru poliadiția cationică a aldehidei formice pot fi așezați în următoarea ordine de eficiență [458]:

$$HClO_4 > H_2SO_4 > CCl_3COOH\,; \quad SnCl_4 > AlBr_3 > BF_3 > FeCl_3$$

(tabela 53).

Activitatea percloratului de acetil, $\overset{+}{C}H_3CO/ClO_4^-$, cation stabil, este cuprinsă între cea a $SnCl_4$ și $HClO_4$. Diferențe mari se înregistrează de asemenea chiar între acizii Lewis (fig. 29).

Studii sistematice privind influența concentrației monomerului, tipului și concentrației inițiatorului, naturii solventului și disponibilității

Tabela 53

Comparație între eficiența diferiților inițiatori (i) la poliadiția cationică a aldehidei formice în toluen. Condiții: (a) −78°C, $[CH_2O]_0 = 9\ mol \cdot L^{-1}$, $[I] = 1{,}75 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$; (b)−30°C, $[CH_2O]_0 = 2{,}4\ mol \cdot L^{-1}$, $[I] = 4{,}8 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$. Timp: 15 min. [458]

Nr. crt.	Inițiator	Conversia %		E_a kJ/mol	Nr. crt.	Inițiator	Conversia %		E_a kJ/mol
		a	*b*				*a*	*b*	
1.	$SnCl_4$	18	70	21,4	6.	$TiCl_4$	1,1	—	—
2.	$(CH_2CO)ClO_4$	15	50	21,3	7.	$FeCl_3$	0,9	<1	—
3.	$HClO_2$ (70% în H_2O)	8	20	16,3	8.	$SbCl_5$	0,5	3	29,7
4.	$AlBr_3$	1,4	60	41,4	9.	H_2SO_4	0,4	1,5	20,5
5.	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	1,2	0,4	5,0	10.	Cl_3CCOOH	<0,2	<0,2	—
					11.	I_2	0,1	<0,1	—

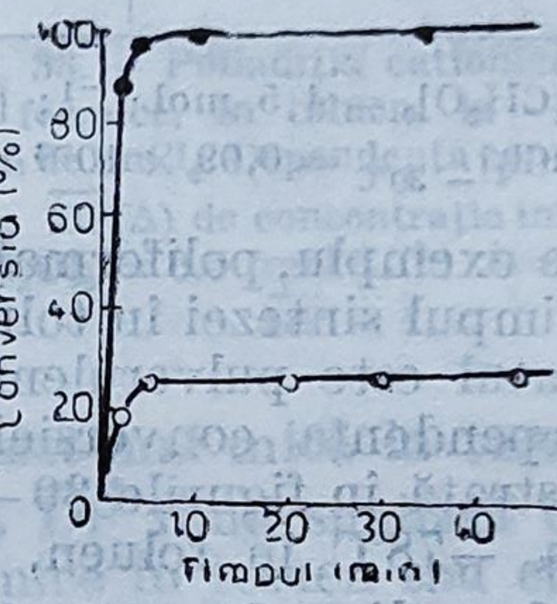


Fig. 29. — Poliadiția cationică a aldehidei formice în eter etilic la −78°C cu $SnCl_4$ (●) și $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (○). $[Monomer]_0 = 1{,}45\ mol \cdot L^{-1}$ $[Inițiator]_0 = 2 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$

capetelor de lanț active (macrocationul crescător, avînd în vedere faptul că polioximetilena precipită din sistem) asupra conversiei și gradului de poliadiție au fost întreprinse de Kern, Jaacks și col. [453, 481—483]. Drept mediu de reacție s-au utilizat toluenul, eterul etilic și clorura de metilen iar inițierea s-a realizat cu acizi protonați sau acizi Lewis. În ultimele cazuri poliadiția nu este inițiată de acizii Lewis ca atare ci de unii produși cu structură nedeterminată formați prin reacția acestora cu monomerul sau impuritățile din sistem. $SnCl_4$ și $SnBr_4$ sînt inițiatori foarte buni pentru poliadiția aldehidei formice iar distribuția greutăților moleculare și tipul grupărilor terminale ale lanțurilor de polioximetilenă sînt similare cu cele ale poliformaldehidelor obținute cu inițiatori anionici. Pe de altă parte însă, $AlBr_3$, $FeBr_3$ și $Al(i-OC_3H_7)_3$ conduc la o polioximetilenă cu conținut ridicat de grupe terminale sau formil și cu o distribuție largă a maselor moleculare. Formarea simultană a acestor tipuri de grupe terminale pare a fi tipică pentru acești inițiatori și a fost explicată printr-un mecanism de inserție cationic-coordinativ [484].

În general procesele de poliadiție cationică ale aldehidei formice în solvenți cu constantă dielectrică mai mare sînt mai rapide, cu toate că viteza de reacție nu depinde direct nici de polaritatea și nici de bazicitatea mediului de sinteză. Solvatarea asociațiilor moleculare de formaldehidă și a catenelor de polioximetilenă, în special a capetelor de lanț crescătoare, determină însă creșteri locale ale concentrației efective de monomer și inițiator în mediul de reacție, cu influențe considerabile asupra factorilor cinetici (tabela 54) [485].

Tabela 54

Poliadiția cationică a aldehidei formice în diferiți solvenți [a)]

Date cinetice	Constanta dielectrică [486]	Conversia (%)		K_p ($L \cdot mol^{-1} min^{-1}$)		E_a (kJ/mol)
Temperatura °C / Solventul	20(25)	−78	−30	−78	−30	−
Toluen	(2,38)	2	16	10	140	21,35
Eter etilic	4,34	5	7	11	150	13,82
T H F	~5	13	—	50	—	—
CH_2Cl_2	9,08	60	39	130	320	7,54
Acetonă	(20,7)	80	68	300	300	0
Nitropentan	(25)	31	28	80	150	10,88

a) $[CH_2O]_0 = 4,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[SnCl_4]_{-78°C} = 0,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[SnCl_4]_{-30°C} = 0,09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; timp = 15 min.

De exemplu, poliformaldehida precipită sub forma unui gel voluminos în timpul sintezei în toluen, dar dacă poliadiția are loc în eter etilic, precipitatul este pulverulent.

Dependența conversiei de timpul de reacție, în diferiți solvenți, este ilustrată în figurile 30—32.

La −78°C în toluen, lungimea lanțului cinetic (L_c) a aproximat gradul de policondensare, dar la −30°C $L_c \sim 2\ \overline{DP}$, datorită intensificării reacțiilor de transfer. Procesele de transfer au fost mai intense în solvenții în care viteza poliadiției a fost mai mare (acetonă, CH_2Cl_2, THF). Deși nu s-au detectat fragmente de acetonă în polioximetilena formată (molecula de acetonă conține 6 atomi de hidrogen activi ce pot acționa ca agenți de transfer pe lanț), fiecare lanț cinetic a suferit mai mult de 1000 de transferuri.

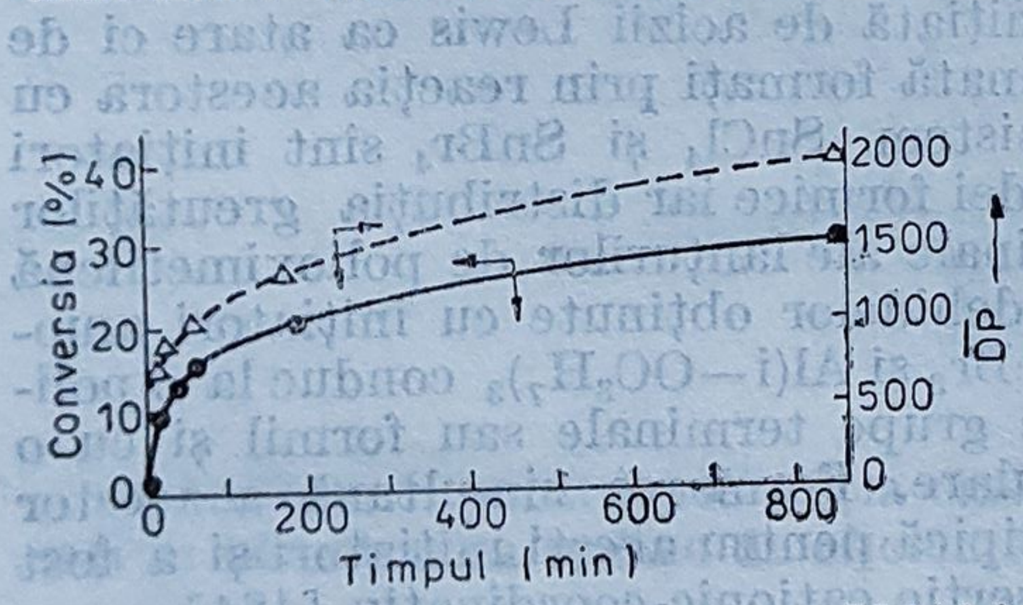


Fig. 30. — Poliadiția cationică a aldehidei formice, în toluen, la −78°C inițiată cu $SnCl_4$. Dependența conversiei (●) și a $\overline{DP}$ (Δ) de timpul de reacție. $[CH_2O]_0 = 6,6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[SnCl]_4 = 1,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

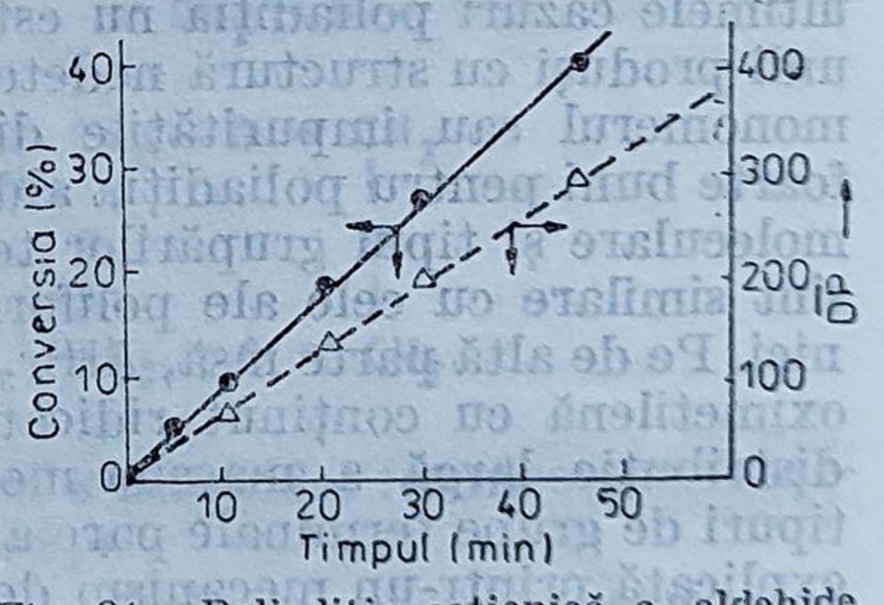


Fig. 31.—Poliadiția cationică a aldehide formice în CH_2Cl_2 la −78°C inițiată de $SnCl_4$. Dependența conversiei (●) și a $\overline{DP}$ (Δ). de timpul de reacție. $[CH_2O]_0 = 4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $[SnCl_4] = 0,09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Pentru conversii mici s-a determinat o dependență lineară între concentrația de inițiator, pe de o parte, și conversia și gradul de poliadiție pe de alta (fig. 33) [481].

Conversia a crescut de asemenea linear cu concentraţia monomerului. În toluen (−78°C) reacţia a fost de ordinul 1 faţă de monomer, dar în eter, la aceeaşi temperatură, ordinul reacţiei a fost mai mare (1,3).

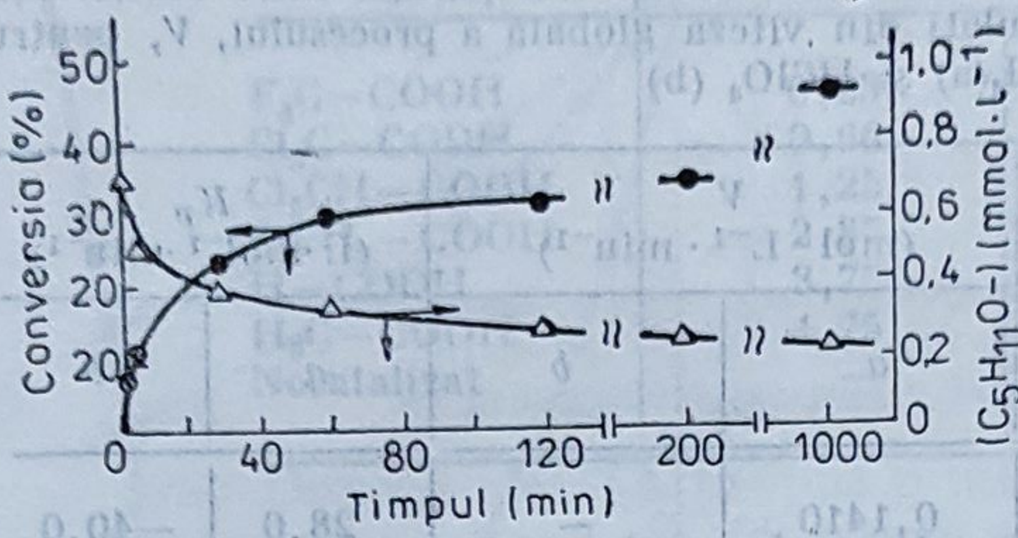


Fig. 32. — Poliadiţia cationică a aldehidei formice, în eter etilic la −78°C, iniţiată de $SnCl_4$. Dependenţa conversiei (●) şi a concentraţiei de grupe finale pentoxilice (Δ) de timpul de reacţie. $[CH_2O]_0 = 7{,}94$ mol·L^{-1}; $[SnCl_4] = 0{,}86 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}.

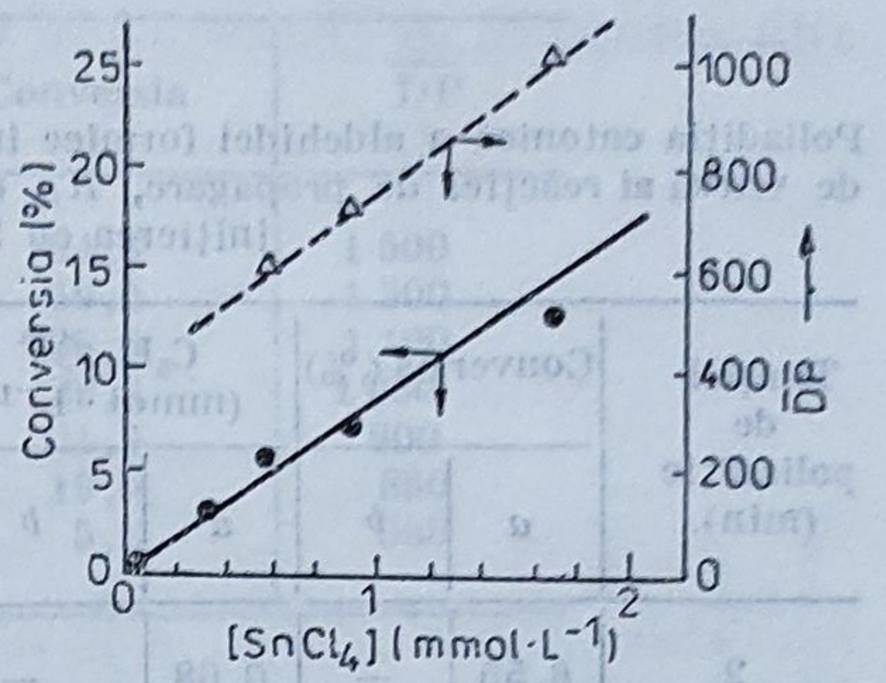


Fig. 33. — Poliadiţia cationică a aldehidei formice, în toluen, la −78°C, iniţiată de $SnCl_4$. Dependenţa conversiei (●) şi a $\overline{DP}$(Δ) de concentraţia iniţiatorului. $[CH_2O]_0 = 6{,}5$ mol·L^{-1}; $t = 15$ min.; $\overline{DP} \sim L_c$.

Greutatea moleculară a polioximetilenei a fost mai mică la temperaturi mai coborîte, dependenţa de temperatură a $\overline{DP}$ fiind similară cu cea a conversiei (fig. 34). Poliadiţia aldehidei formice în toluen sau eter etilic nu a fost iniţiată de $AlCl_3$, $ZnCl_2$ sau $AgClO_4$. Cele mai ridicate energii de activare s-au înregistrat în cazul $AlBr_3$ şi $SbCl_5$ (tabela 53) dar acestea au depins total de natura solventului (tabela 54).

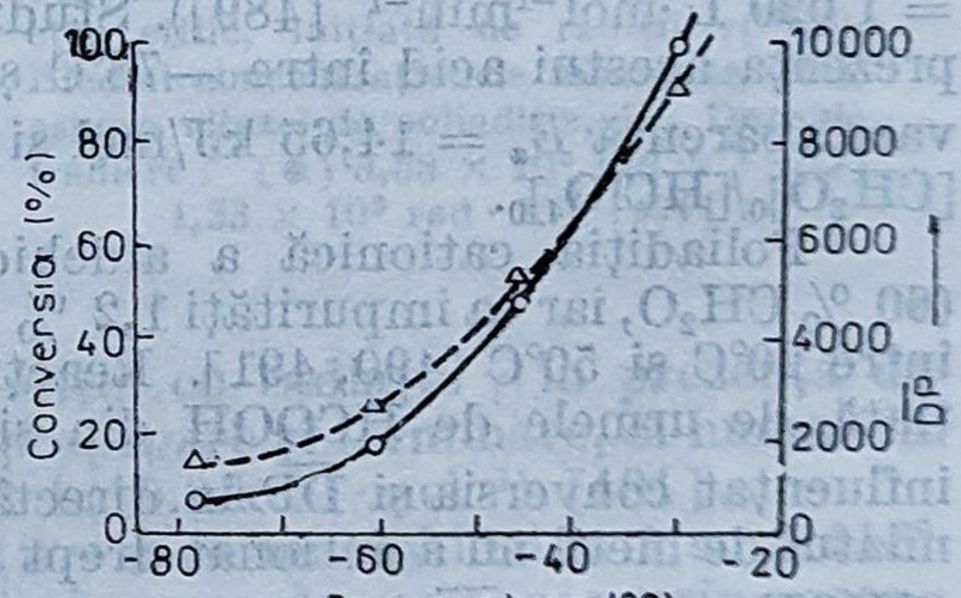


Fig. 34. — Poliadiţia cationică a aldehidei formice, în toluen, iniţiată de $SnCl_4$. Dependenţa conversiei (○) şi a $\overline{DP}$ (Δ) de temperatura de reacţie. $[CH_2O]_0 = 4{,}8$ mol·L^{-1}; $[SnCl_4] = 0{,}4 \times 10^{-3}$ mol·L^{-1}, $t = 60$ min.

Pentru determinarea cantitativă a concentraţiei centrilor activi în procesul de poliadiţie, acesta a fost stopat prin adăugarea a mari cantităţi de alcool amilic,

$$\sim\!\!\sim O-CH_2-\overset{\oplus}{O}=CH_2 + C_5H_{11}OH \longrightarrow \sim\!\!\sim O-CH_2-O-CH_2-O-C_6H_{11} + H^{\oplus} \quad (4-346)$$

protonul rezultat nefiind capabil să reiniţieze reacţia. După degradarea polimerului (separat şi purificat) alcoolul amilic s-a dozat prin metoda cromatografiei în gaze [483]. S-a determinat astfel că numărul centrilor activi a fost iniţial ridicat dar a scăzut rapid — ca şi viteza de poliadiţie—

datorită incluziunii lor în masa de polioximetilenă precipitată (fig. 32.) Datele acumulate au permis compararea activităţii iniţiatorilor pe perioade lungi de reacţie (tabela 55) [458].

Tabela 55

Poliadiţia catonică a aldehidei formice în eter etilic la −78°C. Comparaţie între coficienţii de viteză ai reacţiei de propagare, K_p, calculaţi din viteza globală a procesului, V, pentru iniţierea cu $SnCl_4$(a) şi $HClO_4$ (b)

Timpul de poliadiţie (min).	Conversia (%)		$C_5H_{11}O^{\oplus}$ ($mmol \cdot L^{-1}$)		V ($mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)		K_p ($L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
2	6,55	—	0,68	—	0,1410	—	28,0	−40,0
5	10,58	9,2	0,45	0,41	0,0810	0,0860	25,5	38,5
15	—	14,2	—	0,38	—	0,0670	—	34,5
30	23,0	29,8	0,39	0,34	0,0250	0,0260	10,0	18,2
60	29,9	37,3	0,35	0,29	0,0072	0,0120	3,7	10,9
120	31,2	—	0,29	—	0,0035	—	2,2	—
200	—	48,8	—	0,20	—	0,0014	—	2,6
250	34,4	—	0,26	—	0,0015	—	1,1	—
1000	46,4	57,0	0,22	0,17	~0,0005	<0,0010	~0,5	<2,0

a: $[CH_2O] = 7{,}94\ mol \cdot L^{-1}$; $[SnCl_4] = 0{,}86 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$.
b: $[CH_2O] = 6{,}0\ mol \cdot L^{-1}$; $[HClO_4] = 0{,}5 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$; $HClO_4$ sol. 70 % în apă.

Acidul percloric a fost considerat cel mai activ iniţiator pentru poliadiţia aldehidei formice [487, 488], valoarea K_p este însă mult inferioară celei obţinute la iniţierea polimerizării stirenului în sistem omogen ($K_p = 1\,020\ L \cdot mol^{-1} min^{-1}$ [489]). Studiul poliadiţiei în eter etilic conduse în prezenţa acestui acid între −78°C şi −30°C a indicat o energie de activare aparentă $E_a = 14{,}65$ kJ/mol şi $\overline{DP} \sim 10\ L_c$ (L_c calculat din raportul $[CH_2O]_0/[HClO_4]_0$.

Poliadiţia cationică a aldehidei formice a fost realizată în CO_2 (60 % CH_2O, iar ca impurităţi 1,2 % H_2O, 0,8 % CH_3OH) la o temperatură între 20°C şi 50°C [490, 491]. Reacţia „necatalizată" a fost de fapt iniţiată de urmele de HCOOH din sistem iar acizii organici adăugaţi au influenţat conversia şi $\overline{DP}$ în directă corelaţie cu pK_a (tabela 56). Formiatul de metil nu a acţionat drept agent de transfer de lanţ dar H_2O şi CH_3OH au redus $\overline{DP}$ a polioximetilenei formate.

Poliadiţia aldehidei formice *iniţiată de radiaţiile ionizante* (γ) decurge printr-un mecanism cationic în toluen sau clorură de metilen şi anionic în eter etilic [490]. Reacţiile sînt de ordinul 2 în raport cu concentraţia de monomer în primul caz (fig. 35) şi de ordinul 1 în cel de-al doilea (fig. 36).

În atmosferă de CO_2 ($t = +13 \div -17$°C) viteza de poliadiţie a fost proporţională cu $[CO_2]^2$ şi cu $[CH_2O]_0^2$. La o concentraţie de $CO_2 > 2\%$ procesul de poliadiţie spontan a fost inhibat. Cantitatea de CO_2 din sistem nu a influenţat masa moleculară a polioximetilenei formate. Gradul de poliadiţie a fost însă dependent în aceste studii de concentraţia apei ($[H_2O]_0 = 3{,}8 \div 243 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$) scăzînd cu creşterea acesteia, şi

Tabela 56

Influenţa diferiţilor acizi organici la poliadiţia aldehidei formice în CO_2, la 30°C

Acidul	pK_a	Conversia	$\overline{DP}$
$F_3C-COOH$	0,23	64,3	1 500
$Cl_3C-COOH$	0,66	59,6	1 500
$Cl_2CH-COOH$	1,25	35,6	1 100
$ClCH_2-COOH$	2,87	29,2	1 050
$H-COOH$	3,75	21,6	900
$H_3C-COOH$	4,75	19,0	850
Necatalizat	—	5,8	380

de natura solventului, cele mai mari greutăţi moleculare fiind obţinute în eter etilic [491, 492].

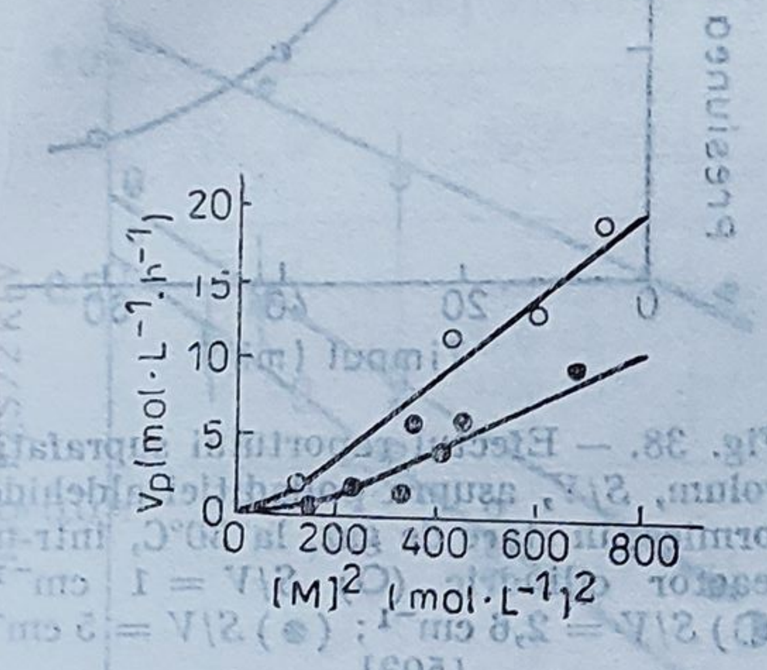


Fig. 35. — Poliadţia aldehidei formice in clorură de metilen, iniţiată de radiaţii γ (^{60}Co). Efectul concentraţiei de monomer, [M], asupra vitezei de poliadiţie, V_p. Doze de iradiere : (●) 1,96 × × 10^3 rad·h^{-1}; (○) 4,39 × 10^3 rad·h^{-1} [491].

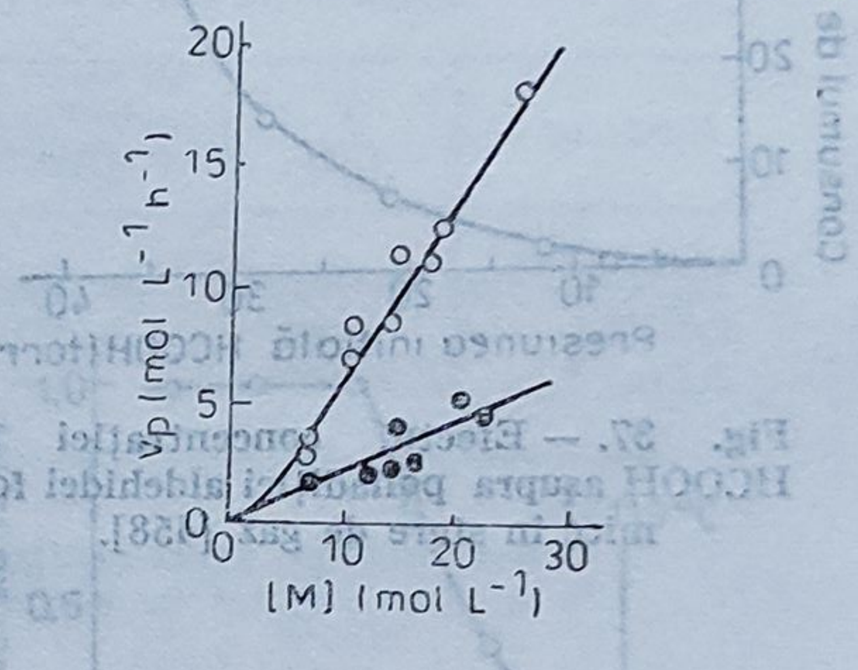


Fig. 36. — Poliadiţia aldehidei formice în eter etilic, iniţiată de radiţii γ(^{60}Co). Efectul concentraţiei de monomer, [M], asupra vitezei de poliadiţie, V_p. Doze de iradiere : (●) 3,88 × 10^3 rad·h^{-1}; (○) 1,33 × 10^3 rad·h^{-1} [491].

Energia de activare pentru poliadiţia cu radiaţii γ în prezenţă de CO_2 — care nu participă în etapele de propagare şi terminare, ci numai în cea de iniţiere — a fost de 42,9 kJ·mol^{-1} (10,3 kcal·mol^{-1}) [491].

Poliadiţia în stare solidă cu radiaţii γ a formaldehidei la $t \leqslant -118°$ (temperatura de topire a monomerului) decurge de asemenea prin mecanisme ionice [484, 490, 493].

În stare lichidă aldehida formică nu poate exista sub formă de monomer decît un timp foarte scurt. Poliadiţia are loc cu o viteză considerabilă chiar la —80°C iar la temperatura de fierbere (—19°C) reacţia este violentă datorită degajării mari de căldură (153,4 kJ·mol^{-1}) [494], deoarece apa sau acidul formic, cele mari importante impurităţi, determină iniţierea unor încatenări anionice sau, respectiv, cationice.

Poliadiţia în stare gazoasă a aldehidei formice a făcut obiectul unor cercetări sistematice încă din primele decenii ale secolului nostru [495—499], dintre care se desprind cele ale lui Norrisch şi col. [498, 499] care au recunoscut capacitatea de iniţiere a acizilor protonaţi sau Lewis.

Astfel, poliadiţia este iniţiată de cantităţi mici de HCOOH şi devine aproape explozivă la concentraţii mai mari de acid (fig. 37), iar viteza reacţiei este mai mare la temperaturi mai coborîte, de exemplu, la 20°C, dar la 100°C devine zero, indiferent de concentraţia HCOOH, datorită apropierii de temperatura de plafon ($T_c = 119$°C, [458]).

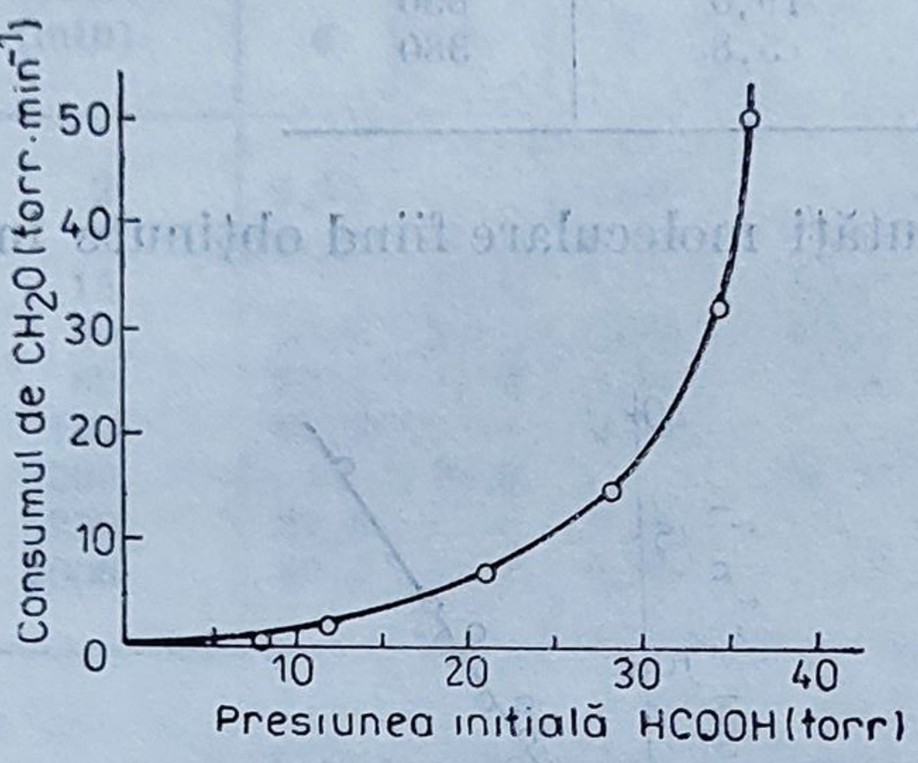


Fig. 37. — Efectul concentraţiei de HCOOH asupra poliadiţiei aldehidei formice în stare de gaz [458].

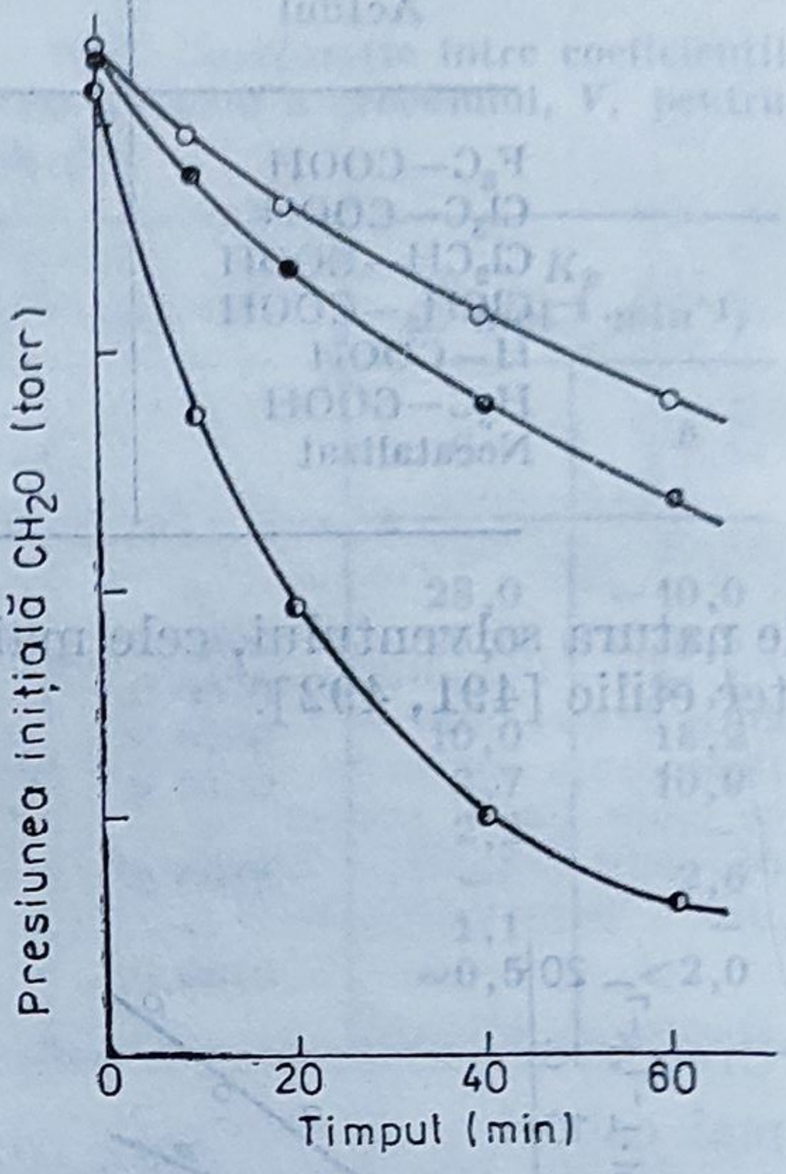


Fig. 38. — Efectul raportului suprafaţă/volum, S/V, asupra poliadiţiei aldehidei formice, în stare de gaz, la 30°C, într-un reactor cilindric (○) $S/V = 1$ cm^{-1}; (◐) $S/V = 2{,}6$ cm^{-1}; (●) $S/V = 5$ cm^{-1} [503].

Lucrările mai recente [500—503] au fundamentat următoarele concluzii privind poliadiţia „necatalizată" a aldehidei formice în stare pură (99,9 %);

— centrii activi sînt ionii oxoniu, $-\overset{\oplus}{O}=CH_2$, apăruţi printr-o iniţiere cationică datorată impurităţilor acide, şi se formează pe suprafaţa vasului pe care se depune polimerul;
— poliadiţia implică secvenţa următoarelor trepte: propagarea centrilor activi, depropagarea acestora şi dispariţia lor;
— geometria reactorului (raportul suprafaţă/volum, S/V) determină cinetica procesului, viteza globală crescînd cu raportul S/V;
— viteza iniţială de poliadiţie creşte o dată cu temperatura în domeniul 5 ÷ 60°C;
— procesul poliadiţiei este rezultatul unei concurenţe între reacţiile de propagare, transfer şi depolimerizare ale căror energii de activare descresc în ordinea $E_d > E_p > E_t$.

Figurile 38 şi 39 şi tabela 57 prezintă dependenţa factorilor cinetici de raportul S/V. Pentru $S/V = 1$ s-au determinat următoarele valori ale energiilor de activare (kcal·mol^{-1}): $E_d = 27{,}1$ (113,5 kJ·mol^{-1}); $E_p = 14{,}2 \pm 0{,}6$ (59,5 kJ·mol^{-1}); $E_t = 7{,}8 \pm 0{,}9$ (32,7 kJ·mol^{-1}) [503]. Avînd în vedere însă formarea directă a polioximetilenei în stare solidă,

din faza de gaz, aceste date trebuie discutate în concordanţă cu rezultatele obţinute la poliadiţia aldehidei formice în medii protice [504].

Tabela 57

Dependenţa factorilor cinetici [a)] de raportul S/V la poliadiţia în fază de gaz a aldehidei formice [503]

S/V (cm^{-1})	$E_p - E_t$ ($kcal \cdot mol^{-1}$)	$(A_p S/2A_t V) \times 10^{-4}$
1,0	6,4±0,7	5,2±0,7
2,6	5,7±0,8	7,4±1,4
5,0	4,4±1,9	20±9

a) A_t şi A_p sînt factorii Arrhenius pentru reacţiile de propagare şi respectiv transfer

Mac Donald [505] a propus o metodă prin care poliadiţia aldehidei formice decurge în mod continuu prin alimentarea monomerului sub formă de gaz în reactorul ce conţine sistemul de iniţiere. Polimerul format are

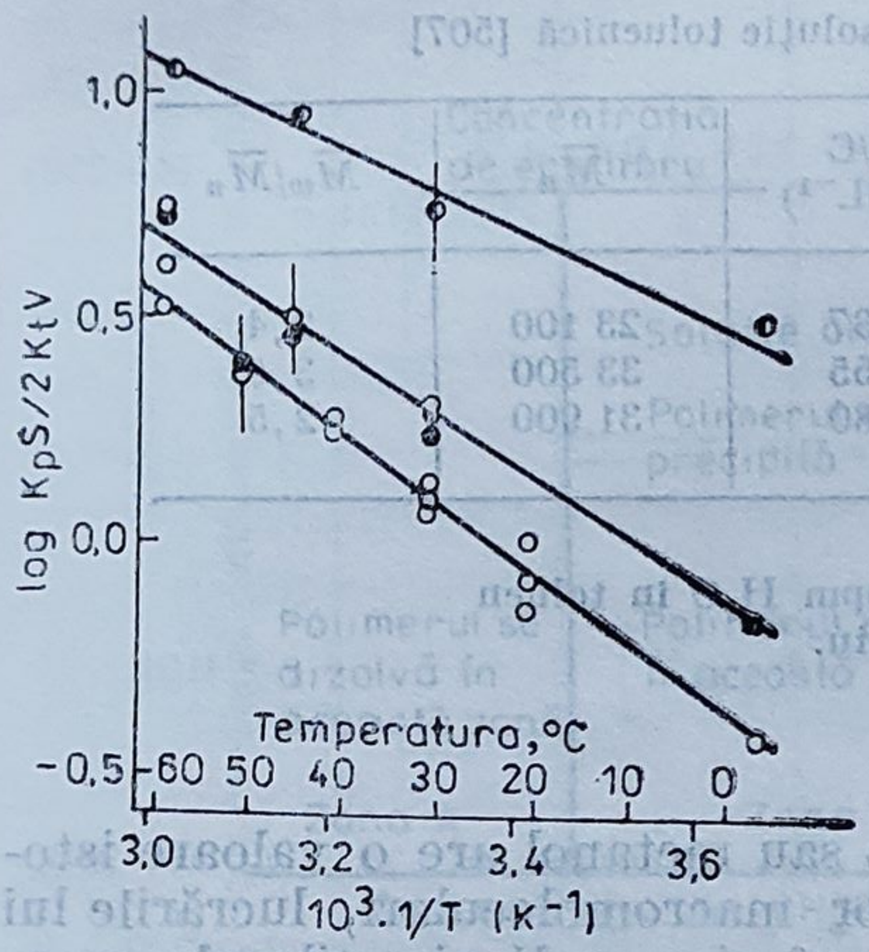


Fig. 39. — Reprezentările Arrhenius $\log(k_p S/2k_t V)$ funcţie de $1/T$, pentru diferite rapoarte S/V, la poliadiţia aldehidei formice în stare de gaz. (○) $S/V = 1\ cm^{-1}$ (●) $S/V = 2{,}6\ cm^{-1}$; (◐) $S/V = 5\ cm^{-1}$; [503].

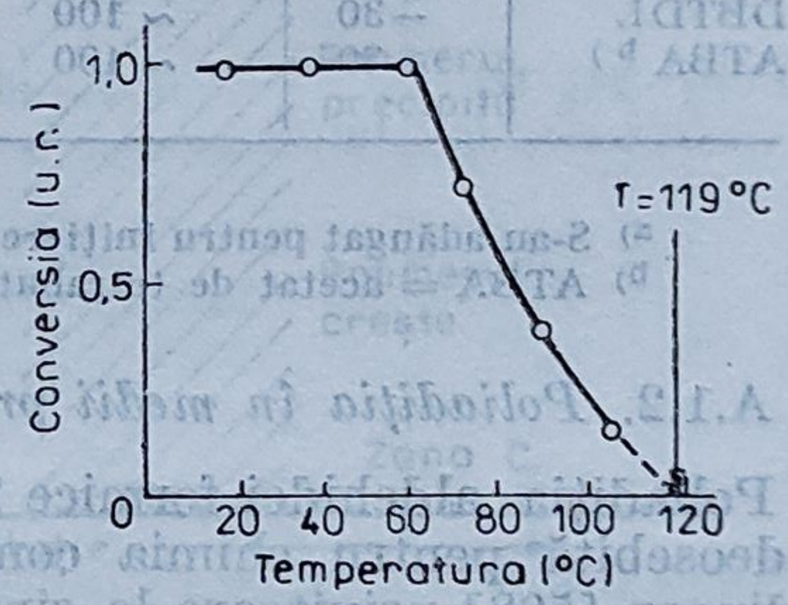


Fig. 40. — Poliadiţia aldehidei formice în fază de gaz. Relaţia conversie-temperatură [507].

proprietăţi mecanice superioare altor tipuri de polioximetilenă şi de asemenea este mai stabil termic, înregistrîndu-se o pierdere în greutate la 222°C mai mică de 1 %/min. [505, 506].

Ulterior Ishida [507] a făcut o comparaţie între proprietăţile mecanice ale polioximetilenelor sintetizate în soluţie sau din CH_2O în fază de gaz (tabela 58 şi 59) ajungînd la concluzia că pentru greutăţi moleculare suficient de mari, $\overline{M} = 20-90\ 000$, factorul determinant nu îl reprezintă metoda de sinteză, ci lungimea catenelor ($\overline{M}_n$ cît mai mare) şi polimolecularitatea materialului format ($\overline{M}_w/M_n$), care trebuie să fie cît mai mică.

Foarte marcantă s-a dovedit a fi însă influenţa temperaturii asupra conversiei monomerului (g) în polimer pentru $t \geqslant 60°C$, scăderea fiind foarte rapidă (fig. 40) în apropierea temperaturii plafon ($T_c = 119°C$).

Tabela 58

Poliadiția aldehidei formice sub formă de gaz [507]

Inițiator $I^{a)}$	I (mol·L^{-1})	t (°C)	Conv. (%)	sp/c g·dL^{-1}	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Et_3N	2×10^{-4}	40	10	7,35	41700	11,8
ADMDSA	1×10^{-5}	50	85	1,92	36700	2,2
DLDSB	1×10^{-4}	50	85	2,03	30600	3,0
$SnCl_4$	2×10^{-4}	40	84	1,72	29100	2,6
$Co(ac.ac.)_3$	3×10^{-5}	50	24	11,6	25600	31,1

a) Et_3N = trietil amină
ADMDSA = acetat de dimetil distearil amoniu
DLDBS = dilaurat de dibutil staniu
$Co(ac.ac.)_3$ = acetilacetonat de cobalt.

Tabela 59

Poliadiația aldehidei formice în soluție toluenică [507]

Inițiator	t (°C)	Conv. (%)	η_{sp}/C (g·dL^{-1})	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Et_3N a)	5	~ 100	1,37	23 100	2,4
DBTDL	−30	~ 100	2,55	33 500	3,9
ATBA b)	−30	~ 100	1,80	31 900	2,5

a) S-au adăugat pentru inițiere 2 000 ppm H_2O în toluen
b) ATBA = acetat de tetrabutil amoniu.

A.1.2. *Poliadiția în medii protice*

Poliadiția aldehidei formice în apă sau metanol are o valoare istorică deosebită pentru chimia compușilor macromoleculari, lucrările lui Staudinger [508] privitoare la sinteza α, β și γ polioximetilenelor constituind primele pietre de hotar dintre aceasta și chimia organică clasică. α-Polioximetilena se prepară prin tratarea soluțiilor apoase de formaldehidă cu hidroxizi de Na, K, Ca etc., solizi. β-Polioximetilena se precipită din soluțiile de CH_2O în apă cu H_2SO_4 conc., iar γ-polioximetilena se separă la tratarea cu H_2SO_4 conc. a soluțiilor apoase de aldehidă formică ce conțin și metanol. Gradul de poliadiție al acestor trei poliformaldehide este cuprins între 50 și 100. Prin evaporarea în vid a soluțiilor de CH_2O în apă se obține (industrial) paraformaldehida, cu $n = 10 - 50$. Formula generală a polimerilor α și β paraformaldehidei corespunde unui hidrat de polioximetilenă, $HO-(-CH_2-O-)_n-H$, compusul β conținînd mici cantități de H_2SO_4 legat ca ester sulfuric marginal. γ-Polioximetilena este un eter dimetilic : $CH_3-O-(-CH_2-O-)_n-CH_3$ [494, 509—512].

Polioximetilenele sintetizate în medii hidroxilice iau naștere printr-un mecanism total diferit de cel al poliformaldehidelor obținute în medii aprotice. Aldehida formică formează în apă metilenglicolul, iar în metanol hemiacetalul, astfel încît poliadiția acesteia în medii apoase se

discută, în mod tradiţional, ca polimerizarea metilenglicolului [458]: din punct de vedere mecanistic ca un proces înlănţuit iar din punct de vedere al încatenării ca un proces de condensare.

Metilenglicolul nu este stabil şi chiar în soluţii foarte diluate se instalează un echilibru între formaldehidă şi oligomeri de polioximetilenglicol

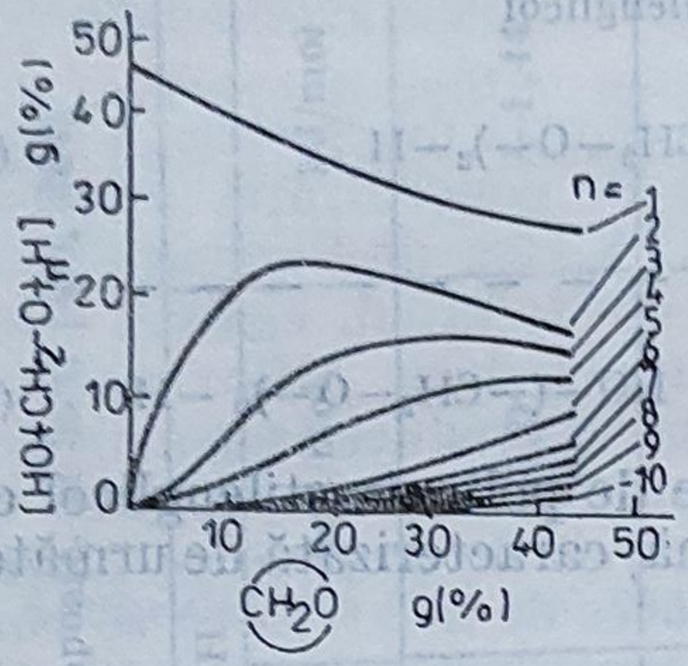


Fig. 41. — Compoziţia soluţiilor apoase de CH_2O funcţie de concentraţia de CH_2O [458].

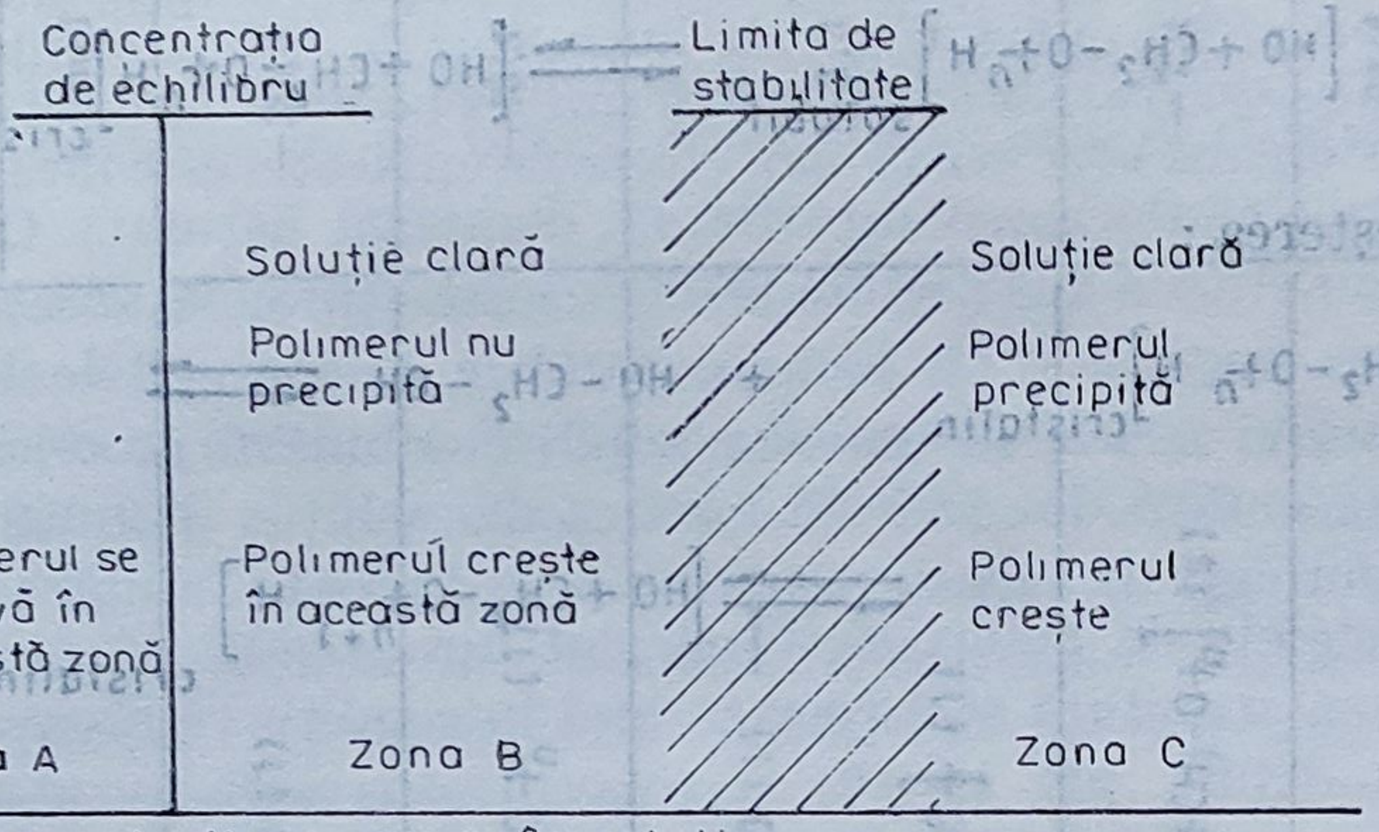


Fig. 42. — Reprezentarea schematică a relaţiei solid-lichid la formarea polioximetilenei din soluţii apoase de aldehidă formică [458].

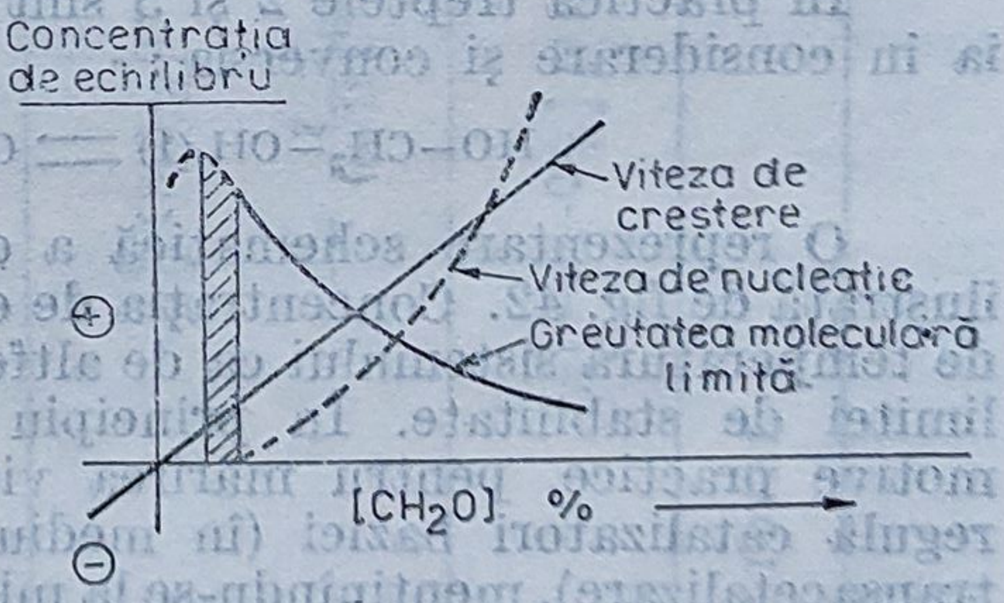


Fig. 43. — Formarea polioximetilenei în soluţii apoase de aldehidă formică.

cu $n = 1 - 3$, omologii superiori ai acestora apărînd la concentraţii mai mari de monomer (fig. 43). O dată cu creşterea temperaturii, oligomerii superiori trec în omologi inferiori, mărind totodată conţinutul de aldehidă liberă. Echilibrul între aceste specii oligomere este stabilit de pH-ul soluţiilor (cataliză acidă sau bazică), cu un punct neutru la pH = 4 cînd

viteza de depolimerizare este minimă [458, 484]. La 20°C și o concentrație de 35 % CH_2O amestecul de reacție este încă omogen. Creșterea $[CH_2O]$ sau scăderea temperaturii determină precipitarea polioximetilenglicolului cristalin [513—515]. Echilibrul în faza omogenă este următorul [485]:

$$HOH + CH_2O \rightleftarrows \underset{\text{metilenglicol}}{HO-CH_2-OH} \qquad (4-347)$$

$$HO-CH_2-OH + CH_2O \rightleftharpoons HO-(-CH_2-O-)_2-H \qquad (4-348)$$

$$HO(-CH_2-O-)_{n-1}-H + CH_2O \rightleftharpoons HO-(-CH_2-O-)_n-H \qquad (4-349)$$

Cînd $n \sim 10$ apar primele precipitate de polioximetilenglicol cristalin iar încatenarea continuă în faza eterogenă, caracterizată de următoarele echilibre:

Nucleația:

$$\left[HO+CH_2-O\right\rangle_n H\Big]_{\text{solubil}} \rightleftharpoons \left[HO+CH_2-O\right\rangle_n H\Big]_{\text{cristalin}} \qquad (4-350)$$

Creșterea:

$$\left[HO+CH_2-O\right\rangle_n H\Big]_{\text{cristalin}} + HO-CH_2-OH \rightleftharpoons \left[HO+CH_2-O\right\rangle_{n+1} H\Big]_{\text{cristalin}} + HOH \qquad (4-351)$$

Forța motrice a creșterii lanțurilor de polimer din acest moment o constituie cristalizarea acestora, după cum rezultă și din datele termodinamice ipotetice ale procesului (tabela 60).

În practică treptele 2 și 3 sînt inseparabile iar calculul treptei 2a ia în considerare și conversia:

$$HO-CH_2-OH\ (1) \rightleftharpoons CH_2O\ (1) + HOH\ (1) \qquad (4-352)$$

O reprezentare schematică a echilibrelor (4—347) ÷ (4—350) este ilustrată de fig. 42. Concentrația de echilibru a aldehidei formice depinde de temperatura sistemului ca de altfel și lărgimea zonelor A, B și C și a limitei de stabilitate. În principiu procesele decurg spontan dar din motive practice, pentru mărirea vitezelor de reacție, se utilizează de regulă catalizatori bazici (în mediu acid au loc și reacții paralele de transacetalizare), menținîndu-se la minimum reacțiile secundare tip Cannizzaro induse de aceștia prin ridicarea temperaturii la 95°C [516].

În zona A (fig. 42), la o concentrație de monomer inferioară celei critice, polimerul solid se dizolvă în mod similar solvirii unui compus cristalin cu greutate moleculară mică într-un solvent bun. În zona C soluția a devenit deja suprasaturată, fiind peste limita de stabilitate,

Tabela 60

Date termodinamice privind formarea poliformaldehidei în soluții apoase, la 35°C [458, 484]

Nr.	Procesul	ΔH		ΔG	
		kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol
1	$CH_2O\ (g) \longrightarrow CH_2O\ (l)$	−20,9	−5,0	+4,44	+1,06
2a	$CH_2O\ (l) \longrightarrow \frac{1}{n} + CH_2O +_n\ (l)$	−43,1	−10,3	−17,67	−4,22
2b	$\frac{1}{n}\left[+CH_2O+_n\right](l) + CH_2O\ (l) \longrightarrow \frac{2}{(n+1)}\left[+CH_2O+_n CH_2-O\right]\ (l)$	−3,3	−0,8	−0,17	−0,04
3	$\frac{1}{n}\left[+CH_2-O+_n\right]\ (l) \longrightarrow \frac{1}{n}\left[+CH_2-O+_n\right]\ (s)$	−7,1	−1,7	−1,34	−0,32
—	TOTAL	−74,4	−17,8	−14,74	−3,52

astfel încît are loc o nucleaţie spontană şi polimerul precipită. În zona B, aflată la 4—8 % deasupra concentraţiei de echilibru, soluţia de polimer nu este suficient de saturată pentru a se declanşa precipitarea dar o nucleaţie „însămînţată" cu polioximetilenă preformată (indiferent de natura ei) conduce imediat la creşterea greutăţii moleculare a acesteia pînă la atingerea concentraţiei de echilibru prin consumarea cantităţii corespunzătoare de monomer din sistem. Această zonă reprezintă domeniul practic de concentraţii în medii hidroxilice pentru sinteza polioximetilenei cu greutate moleculară mare.

După cum se poate observa în fig. 43 viteza de creştere a greutăţii moleculare (sau a cristalelor) depinde linear de concentraţia monomerului şi trece prin origine la $[CH_2O] = [CH_2O]_e$. Viteza de nucleaţie este însă zero, pînă se atinge limita de stabilitate şi creşte rapid, egalînd viteza de creştere, moment în care nu se mai formează decît polioximetilenă cu greutate moleculară mică. Dacă încatenarea se produce în condiţiile unei viteze de nucleaţie înalte, lanţurile de polimer se aşează rapid şi la întîmplare pe suprafeţele cristalelor, iar centrii activi de creştere se blochează. Pe de altă parte, dacă polimerizarea (ca proces de încatenare) se conduce la limita concentraţiei de echilibru, concurenţa reacţiilor de depolimerizare devine importantă, cu repercusiuni majore asupra mărimii şi distribuţiei greutăţilor moleculare ale lanţurilor de polioximetilenă. De aceea, concentraţia cea mai indicată pentru sinteza polioximetilenei cu greutate moleculară ridicată este cea la care viteza de nucleaţie este încă zero iar viteza de creştere are valori moderate (fig. 43, domeniul haşurat). Cristalele ideale de polioximetilenă iau naştere printr-o nucleaţie spontană şi cresc exclusiv prin adiţia lanţurilor de polimer paralele la suprafeţele lor, astfel încît centrii activi rămîn mereu disponibili continuării procesului de încatenare a noi unităţi de aldehidă formică din soluţie. Polidispersitatea polimerilor formaţi în aceste condiţii este aproape unitară ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1$).

Cristalele de polioximetilenă sînt hexagonale (h) sau ortorombice (o). Ultima structură se formează însă în condiţii riguroase de temperatură (20—35°C), pH ($\geqslant 10$) şi concentraţii mari de săruri (> 20 %), după cum rezultă şi din tabela 61 [517—510].

Tabela 61

Dependenţa de condiţiile de reacţie a greutăţii moleculare (η_{red}) şi a formei cristalelor de polioximetilenă obţinută în soluţii apoase

Catalizator	Concentraţie catalizator (%)	T (°C)	pH	η_{red}	Forma cristalelor	
					h(%)	o(%)
HCOONa	34—38	20	10,4	0,8	5	95
HCOONa	34—38	35	10,4	1,0	10	90
HCOOK	30—40	35	10,4	0,8	15—20	80—85
HCOOK	<5	35	10,4	0,4	15—20	80—85
KF	30—40	35	9,4	0,1	90	10
KF	30—40	35	10,4	1,0	15—20	80—85
HCOONa	34—38	50	10,4	0,1	95	5
HCOONa	34—38	60		0,1	99	1

Datele cristalografice arată că împachetarea lanţurilor în polioximetilena (o) este mai strînsă decît în cea (h) — 2 unităţi $-CH_2-O-$ pentru fiecare pas al elicei faţă de 1,81 pentru cristalele (h) şi o distanţă de 1,78 Å între unităţile de monomer faţă de 1,92 Å — astfel încît densitatea este 1,537 g/cm³ pentru polimerul (o) şi 1,506 pentru (h) [484].

O polioximetilenă (h) cu greutate moleculară ridicată şi $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1$ poate fi obţinută în metanol în sistem continuu, echilibrele fiind similare cu cele prezentate pentru soluţiile în apă. De exemplu, la 110°C (sub presiune) şi o concentraţie de 85 % CH_2O se obţine după 90 ore o masă de reacţie ce conţine 22 % polioximetilenă cu $\overline{M}_n = 46\,000$ [484].

A.2. *Aldehidele alifatice superioare* ($R_1 = alchil$, $R_2 = H$)

Acetaldehida (C_2) are capacitatea de formare a polialdehidei respective mult mai mică decît aldehida formică (C_1) [512, 521], şi tendinţa de poliadiţie scade pentru aldehidele superioare (C_s, $s = 3 \div 12$). Ultima polioxialchilenă sintetizată a fost poli(n-dodecil aldehida) [522]. Considerentele termodinamice indică două cauze majore pentru această „inactivare" :

— entalpia de poliadiţie coborîtă, circa — 29 kJ/mol (— 7 kcal/mol), faţă de — 50 kJ/mol (— 12 kcal/mol) cît reprezintă entalpia de poliadiţie a aldehidei formice (tabela 58, suma ΔH de la nr. 2a şi 3), ceea ce determină o coborîre marcantă a temperaturii plafon, $T_c \leqslant -18$°C, faţă de + 119°C pentru CH_2O;
— micşorarea tendinţei de cristalizare a lanţurilor polieterice datorită apariţiei fenomenului de cristalizare a catenelor laterale parafinice pentru $C_s \geqslant C_5$ [522].

În termeni de reactivitate, aldehidele superioare (C_3 şi C_4) se află sub formă de hidrat în soluţii apoase într-o proporţie de 50 % (faţă de 99,97 % în cazul CH_2O) [458, 509].

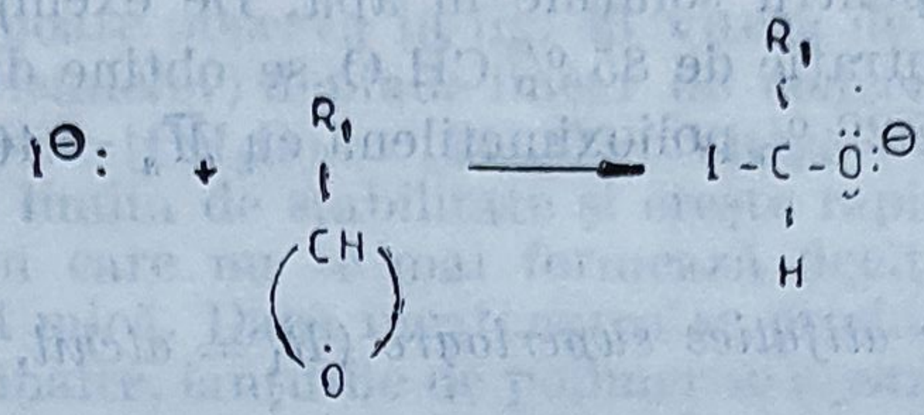
Procesele de poliadiţie a aldehidelor superioare reclamă în consecinţă condiţii anhidre şi temperaturi coborîte şi decurg de asemenea prin mecanisme ionice sau coordinative. Iniţiatorii cu activitate ridicată includ nucleofilii puternici (alcoxizi, amine sau hidruri) sau substanţe electrofile de genul acizilor Lewis şi al acizilor protici cu $pK_a < 2$. Derivaţii organo-metalici sînt de asemenea foarte activi, acţionînd printr-un mecanism de coordinare.

Aldehidele superioare, ca şi α-olefinele, sînt capabile de a forma polimeri stereoregulaţi în prezenţa iniţiatorilor stereospecifici. Poliadiţia stereodirijată a aldehidei acetice a fost descoperită independent de Vogl [523], Natta [524] şi Furukawa [525] în 1960. Stereodirijarea se realizează pe seama orientării permanente a moleculei de monomer în etapa

de creştere faţă de catena în dezvoltare şi agentul catalitic, coordinarea fiind asigurată de electronii neparticipanţi ai atomului de oxigen din aldehidă şi metalul din agentul de iniţiere.

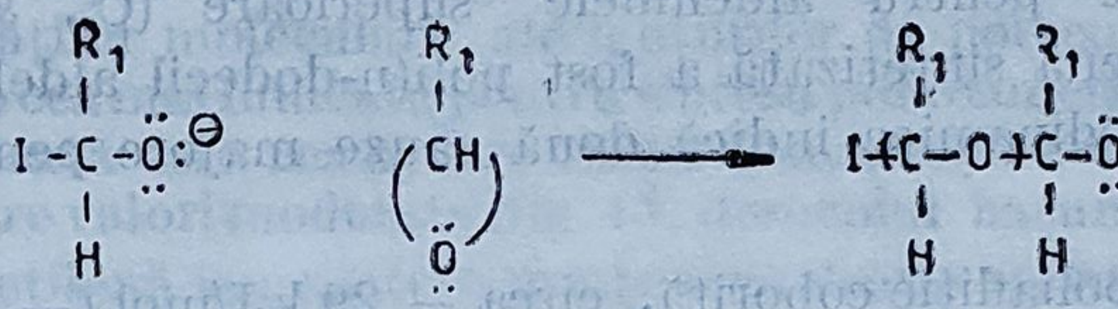
Poliadiţia anionică este similară cu cea a formaldehidei în medii aprotice :

Iniţierea :



(4—353)

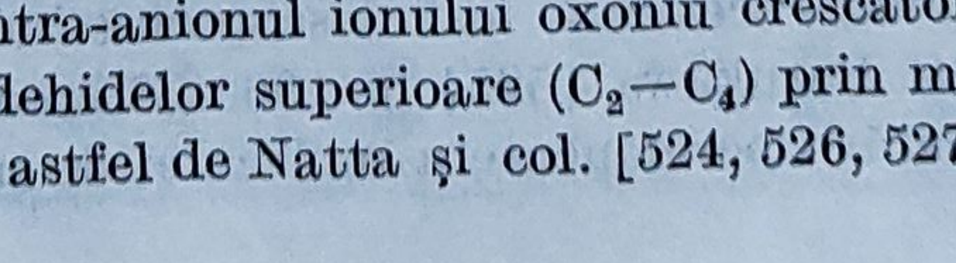
Creşterea :



(4—354)

unde $I^{\ominus}$ este de exemplu un ion alcoxid. Poliadiţia cationică poate fi exemplificată prin iniţierea cu un acid protic, HA, astfel :

Iniţierea :



(4—355)

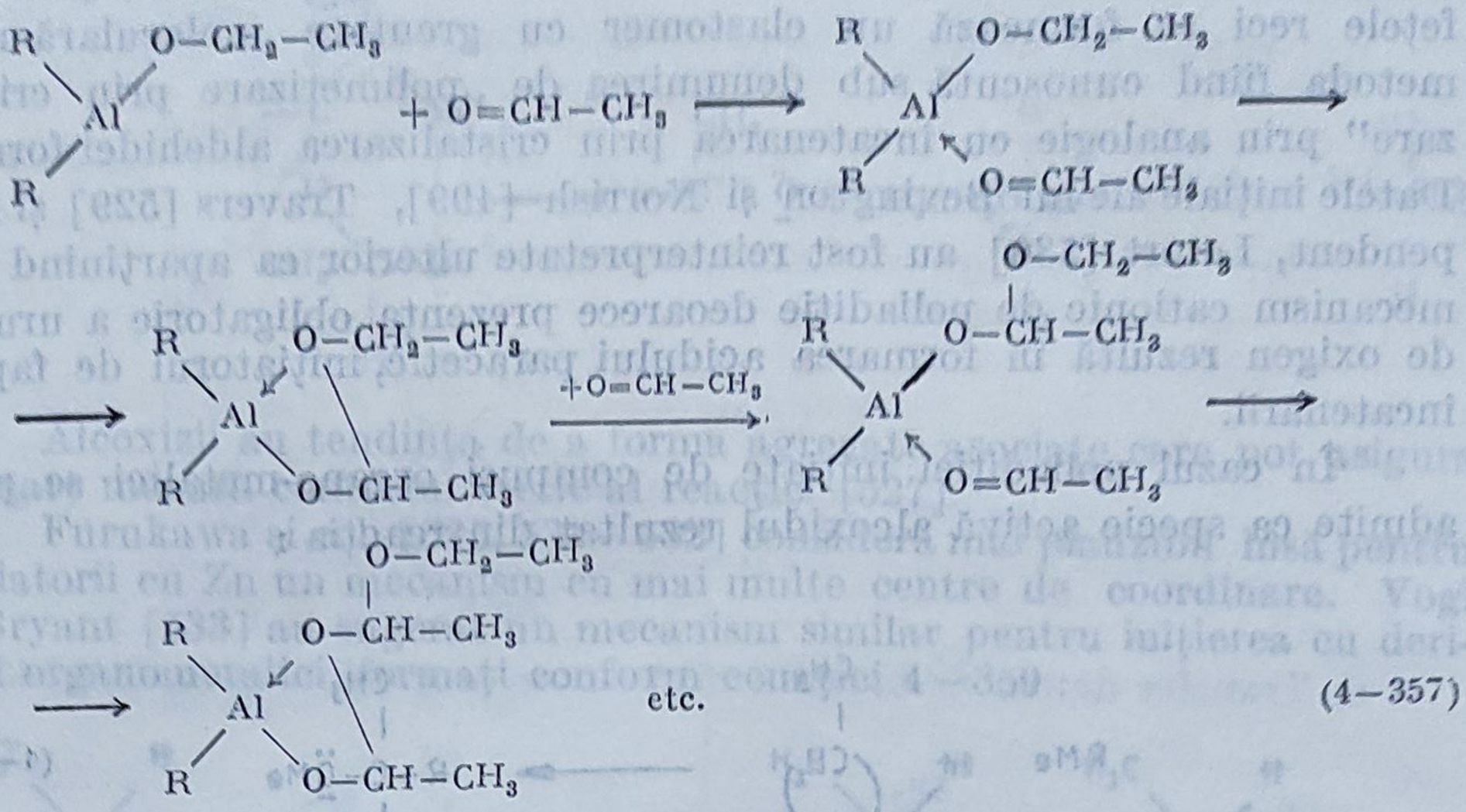
Creşterea :

(4—356)

unde : $A^{\ominus}$ este contra-anionul ionului oxoniu crescător.

Poliadiţia aldehidelor superioare (C_2—C_4) prin mecanisme coordinative a fost descrisă astfel de Natta şi col. [524, 526, 527] pentru iniţiatorii

de tipul $Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$:



(4—357)

Legătura metal-oxigen (Me—O) poate fi considerată o specie ionică [528] formată din perechi ionice apropiate, solvatate sau disociate :

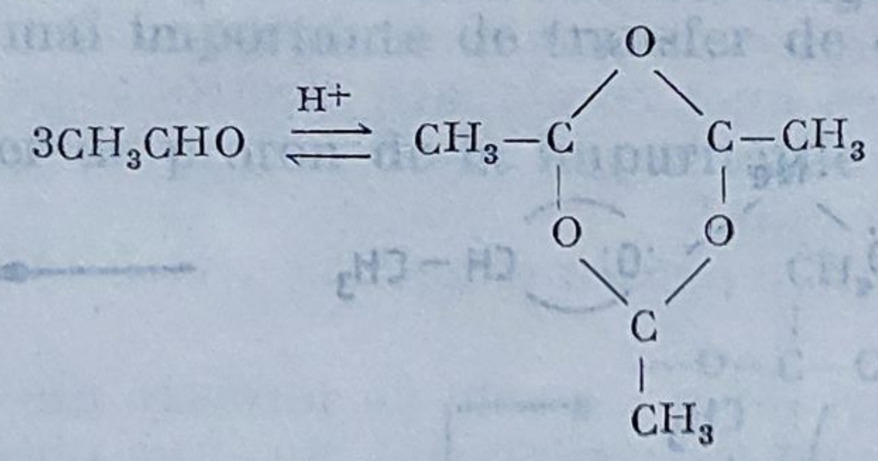
$$RO^{\ominus}Me^{\oplus} \underset{}{\overset{-Me^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} RO^{\ominus} \overset{+Me^{\oplus}}{\rightleftharpoons} RO^{\ominus} + Me^{\oplus}. \qquad (4-358)$$

apropiat solvatat disociat

Primele două perechi pot fi privite ca particulele active cele mai simple în dizolvanţi cu constantă dielectrică mică, cînd $\varepsilon_{monomer} > \varepsilon_{solvent}$, deoarece solvatarea este determinată în mare măsură de monomerul polar. Speciile disociate, ce apar în solvenţii cu constantă dielectrică înaltă ($\varepsilon_{solvent} > \varepsilon_{monomer}$) şi temperaturi pozitive (°C), sînt extrem de active în iniţierea poliadiţiei aldehidelor şi conduc în principal la oligomeri ciclici (trimeri şi tetrameri).

A.2.1. *Aldehidele* $C_2—C_4$

Spre deosebire de formaldehidă, aldehida acetică se poate conserva nedefinit în stare pură. Cu catalizatori acizi, trece violent în paracetaldehidă sau paraldehidă :



$T_t = 10°C$

$T_f = 124°C$

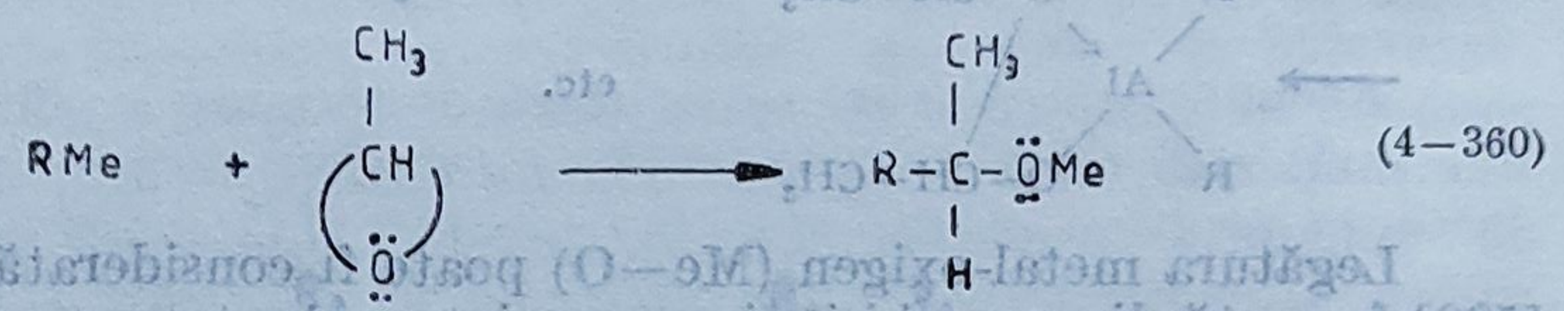
(4—359)

paracetaldehidă

La 50°C amestecul în echilibru conţine circa 40 % trimer şi 60 % monomer. La temperaturi joase apare şi un tetramer, metaldehida [494]. Aceşti oligomeri însoţesc întotdeauna poliacetaldehida sintetizată cu iniţiatori cationici.

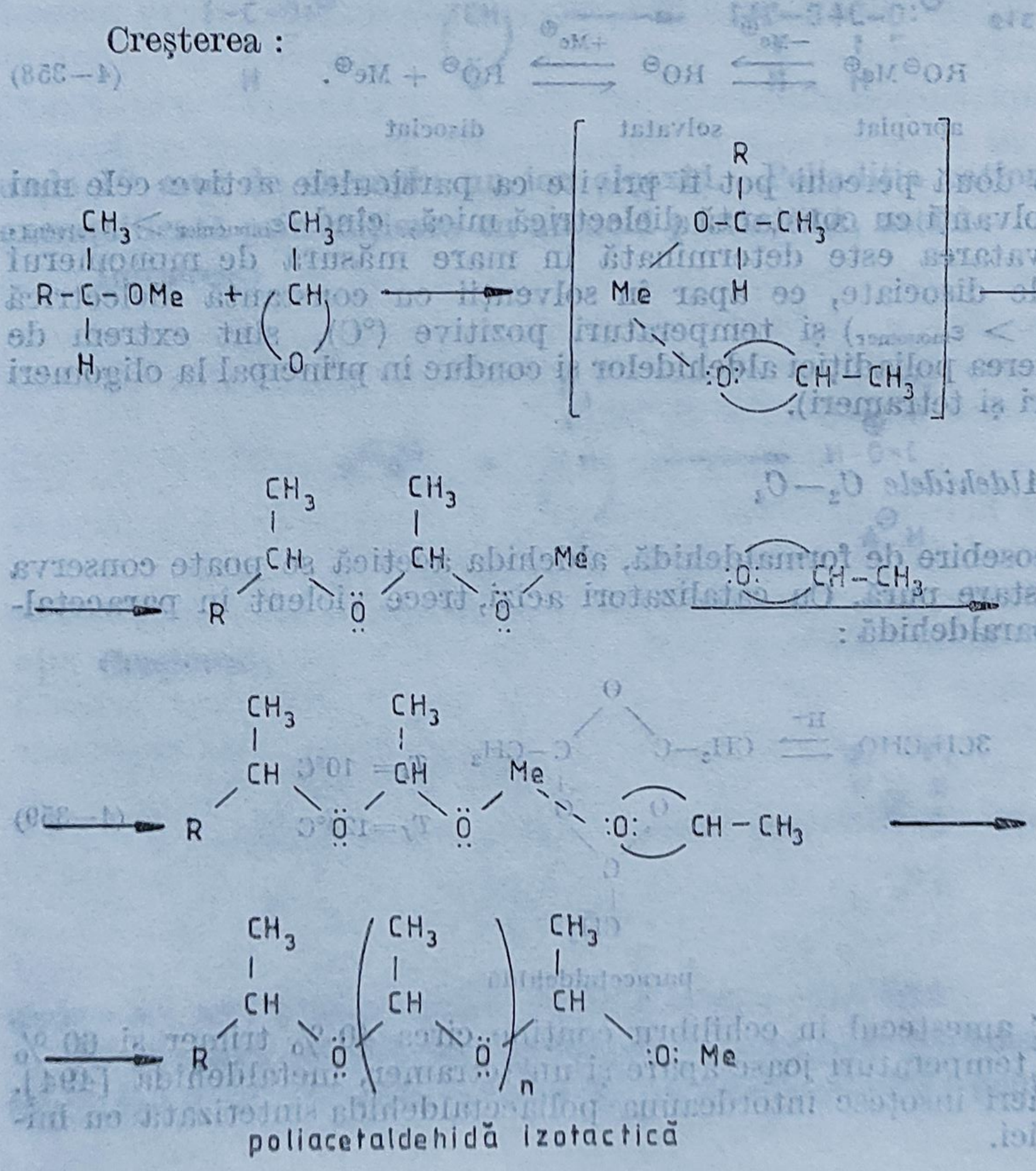
Prin condensarea vaporilor cu acetaldehidă ($T_f = 21°C$) pe suprafeţele reci se formează un elastomer cu greutate moleculară mare, metoda fiind cunoscută sub denumirea de „polimerizare prin cristalizare" prin analogie cu încatenarea prin cristalizarea aldehidei formice. Datele iniţiale ale lui Bevington și Norrish [499], Travers [529] și independent, Letort [530] au fost reinterpretate ulterior ca aparţinînd unui mecanism cationic de poliadiţie deoarece prezenţa obligatorie a urmelor de oxigen rezultă în formarea acidului paracetic, iniţiatorul de fapt al încatenării.

În cazul poliadiţiei iniţiate de compuși organo-metalici se poate admite ca specie activă alcoxidul rezultat din reacţia :



(4—360)

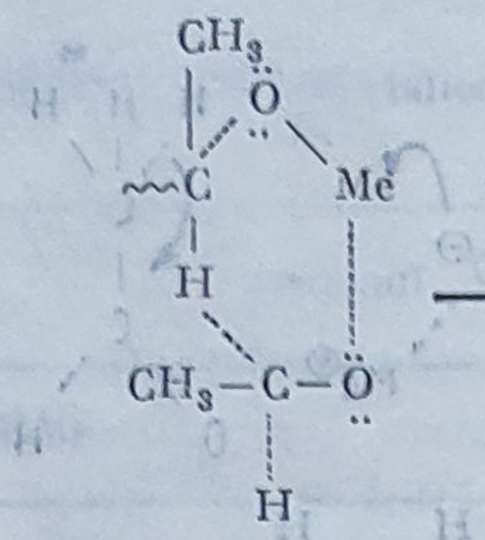
Creşterea :



(4—361)

poliacetaldehidă izotactică

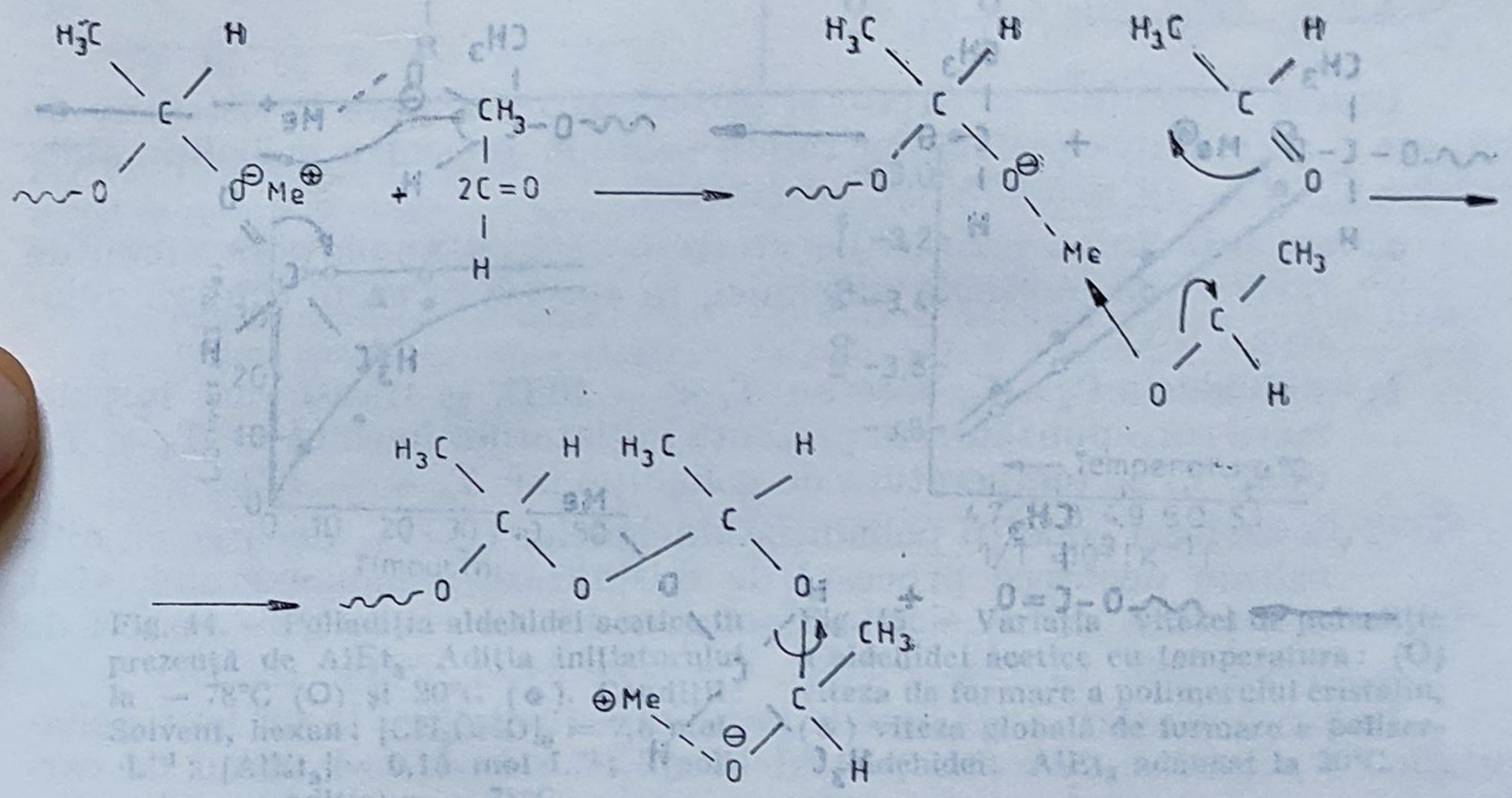
Transfer :



(4—362)

Alcoxizii au tendința de a forma agregate asociate care pot asigura în mare măsură controlul steric al reacției [527].

Furukawa și col. [525, 531—532] consideră mai plauzibil însă pentru inițiatorii cu Zn un mecanism cu mai multe centre de coordinare. Vogl și Bryant [533] au sugerat un mecanism similar pentru inițierea cu derivați organometalici, formați conform ecuației 4—359 :

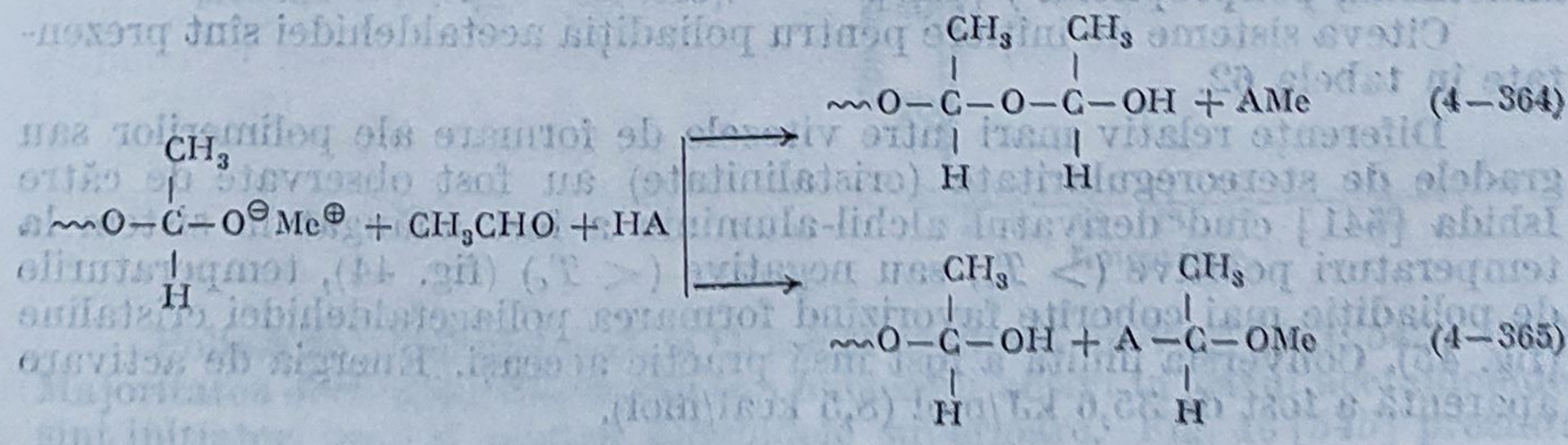


(4—363)

Prin aceste mecanisme rotația liberă la capătul crescător nu este împiedicată și stereospecificitatea nu este asigurată [528].

Reacțiile mai importante de transfer de catenă pot fi reprezentate astfel :

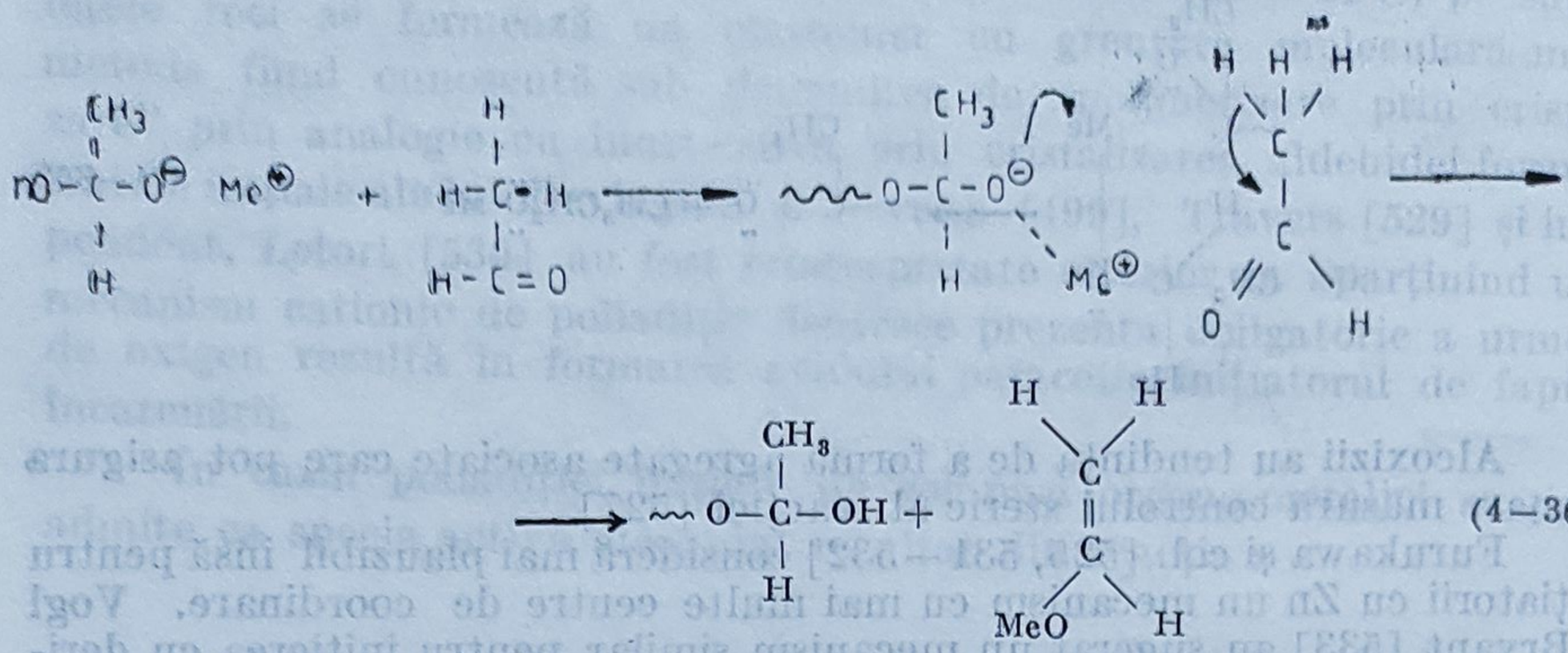
a) Transfer de proton de la impuritățile (HA) din sistem :



(4—364)

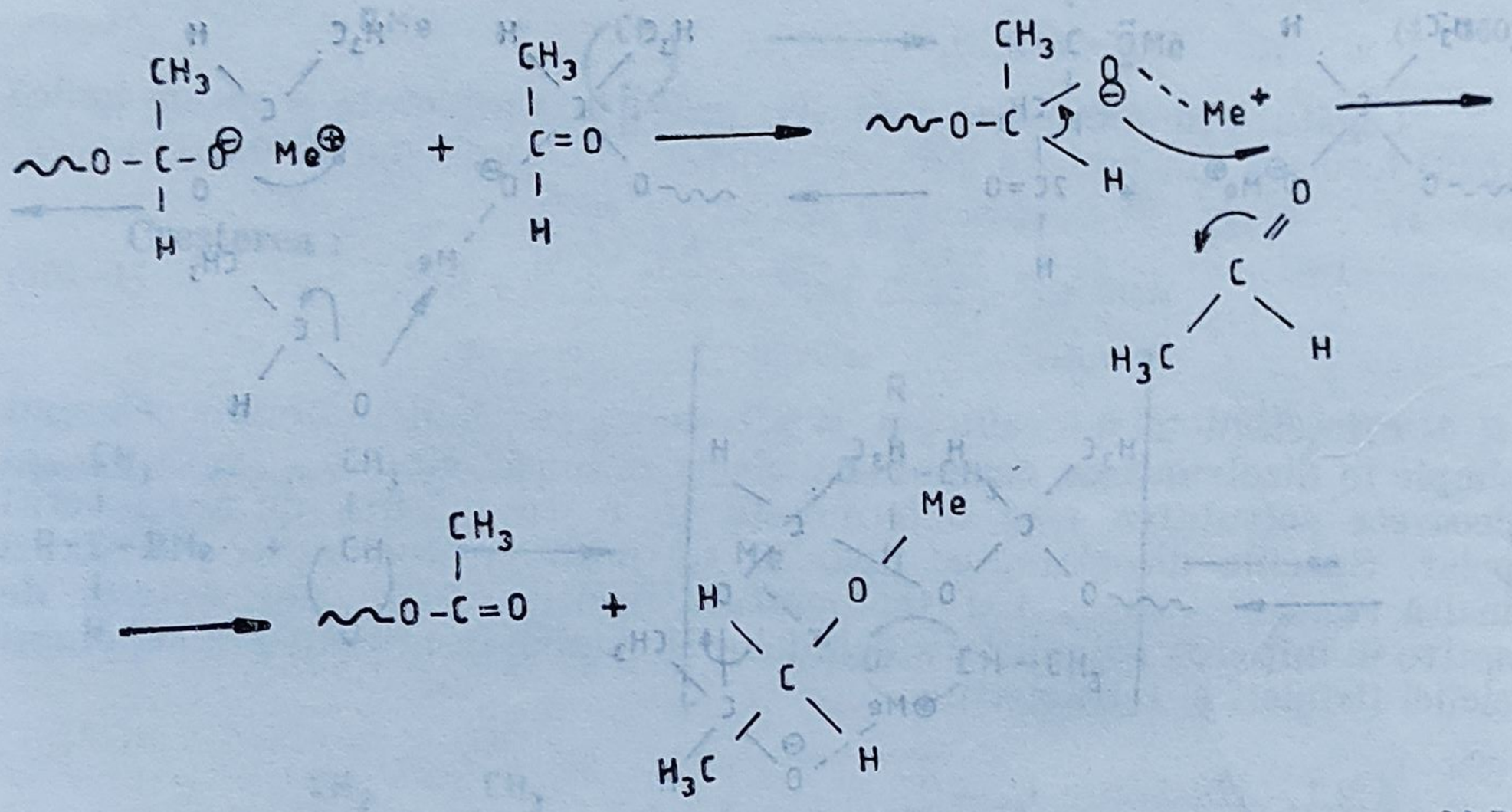
(4—365)

b) Transfer de proton de la monomer :



(4—366)

c) Transfer de ion de hidrură către monomer (similar ec. (4—343)) :



(4—367)

Derivaţii de alchil-aluminiu sau alchil-zinc modificaţi prin reacţionarea lor cu apă, alcool, cetone, amine sau alţi compuşi organici (protici) asigură un grad înalt de izotacticitate la poliadiţia acetaldehidei [534—540]. Iniţiatori efectivi pentru această poliadiţie (cationică) s-au obţinut de asemenea prin depunerea unor combinaţii electrofile pe diferite suporturi, de ex. oxizi de aluminiu, silicagel sau chiar polimeri organici (polioximetilenă, polipropilenă) [458].

Cîteva sisteme de iniţiere pentru poliadiţia acetaldehidei sînt prezentate în tabela 62.

Diferenţe relativ mari între vitezele de formare ale polimerilor sau gradele de stereoregularitate (cristalinitate) au fost observate de către Ishida [541] cînd derivatul alchil-aluminiu a fost adăugat în sistem la temperaturi pozitive ($> T_c$) sau negative ($< T_c$) (fig. 44), temperaturile de poliadiţie mai coborîte favorizînd formarea poliacetaldehidei cristaline (fig. 45). Conversia limită a fost însă practic aceeaşi. Energia de activare aparentă a fost de 35,6 kJ/mol (8,5 kcal/mol).

Tabela 62

Sisteme organometalice de iniţiere pentru poliadiţia acetaldehidei [528]

Sistemul	Specia activă
RMe	$CH_3(R)\ CH\ O\ Me$
R O Me	R O Me
$(RO)_mMe + H_2O$	$(RO)_{m-1}\ MeOMe(OR)_{m-1}$
$Me^+(R_3Al\ O\ Al\ R_2)^\ominus$	$-Al-O-Al-$ (O, O)
$Me^+(R_3Al\ N(R)-Al\ R_2)^\ominus$	

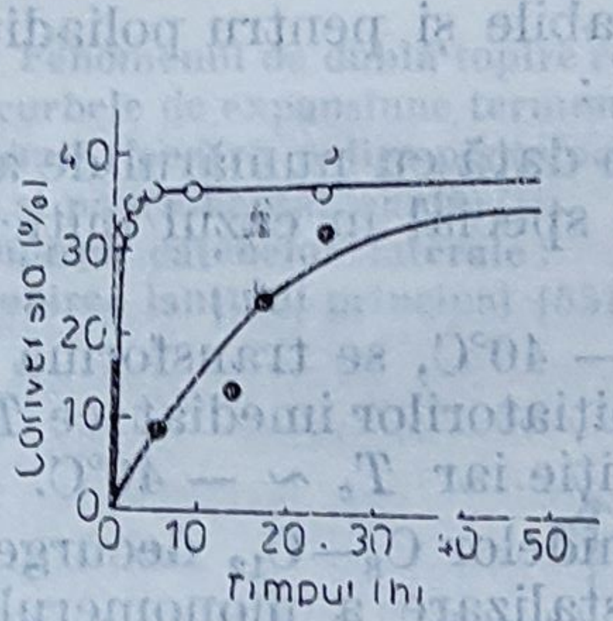


Fig. 44. — Poliadiţia aldehidei acetice în prezenţă de $AlEt_3$. Adiţia iniţiatorului la — 78°C (O) şi 20°C (●). Condiţii: Solvent, hexan; $[CH_3CHO]_0 = 7{,}6$ mol $\cdot L^{-1}$; $[AlEt_3] = 0{,}15$ mol $\cdot L^{-1}$; T(poliadiţie) = — 78°C.

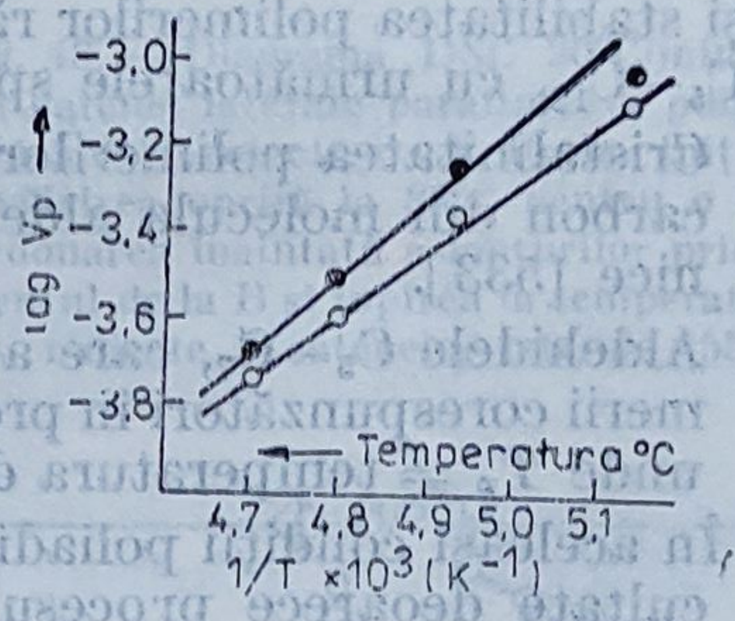


Fig. 45. — Variaţia vitezei de poliadiţie a aldehidei acetice cu temperatura: (O) viteza de formare a polimerului cristalin, (●) viteza globală de formare a poliacetaldehidei; $AlEt_3$ adăugat la 20°C.

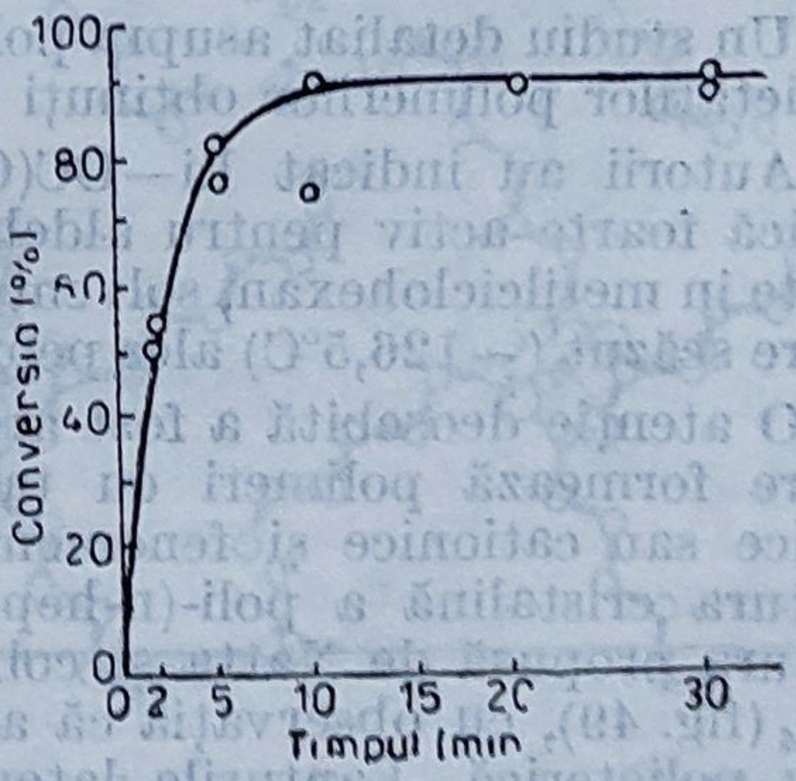


Fig. 46. — Poliadiţia aldehidei *n*-butirice în pentan (25 % sol.) la —78°C în prezenţă de $(C_6H_5)_3C-OK$ [545].

Poliadiţia aldehidelor C_3 şi C_4 a fost studiată de Vogl [533, 542—544]. Majoritatea derivaţilor electrofili sau nucleofili activi în cazul acetaldehidei sînt iniţiatori buni şi pentru aldehidele superioare. Fig. 46 [545] prezintă

poliadiţia aldehidei n-butirice cu trifenil metoxid de potasiu în pentan, la — 78°C ($T_c = -40$°C). Se observă aceeaşi viteză iniţială mare de reacţie, caracteristică sistemelor ce devin eterogene prin precipitarea polimerilor.

Polialdehidele cu grupe terminale hidroxilice, e.g. cele sintetizate în prezenţă de n—BuLi, derivaţi Grignard, alcoxizi alcalini, amine, acizi Lewis, acizi, în particular acidul trifluoreacetic, sînt instabile şi au tendinţa de a se depolimeriza printr-un mecanism tip „deschidere de fermoar" (unzipping), i.e. eliminarea rînd pe rînd a unităţilor terminale, dacă $T > T_c$. Excepţie fac polialdehidele obţinute în reacţiile iniţiate de fosfine sau derivaţi de alchil aluminiu, în special cei modificaţi cu anilină [539] deoarece capetele lanţurilor sînt blocate cu fragmente de iniţiator.

Stabilizarea acestor polimeri s-a realizat prin blocarea grupelor —OH finale prin reacţii de esterificare cu anhidridă acetică sau esterificare cu ortoesteri [546].

A.2.2. *Aldehidele* C_5—C_{12}

Datele prezentate în capitolul precedent referitoare la sistemele de iniţiere şi stabilitatea polimerilor rămîn valabile şi pentru poliadiţia aldehidelor C_5—C_{12}, cu următoarele specificaţii :

a. Cristalinitatea polimerilor creşte o dată cu numărul de atomi de carbon din molecula aldehidei, în special în cazul iniţierii anionice [533].

b. Aldehidele C_5—C_7, care au $T_t < -40$°C, se transformă în polimerii corespunzători în prezenţa iniţiatorilor imediat ce $T_p < T_c$, unde T_p = temperatura de poliadiţie iar $T_c \sim -40$°C.

c. În aceleaşi condiţii poliadiţia aldehidelor C_8—C_{12} decurge cu dificultate deoarece procesul de cristalizare a monomerului, aflat sub formă de asociaţii în soluţie, devine competitiv cu cel de încatenare ($T_t^{C_8} = -26{,}5$, $T_t^{C_{12}} = +44{,}5$) [522].

Datorită ataşării unor catene parafinice (nepolare) la un lanţ poliacetalic cu polaritate ridicată, polialdehidele cu cel puţin 4 atomi de carbon în grupele laterale sînt caracterizate de două puncte de topire distincte.

Un studiu detaliat asupra poliadiţiei acestor aldehide superioare şi a proprietăţilor polimerilor obţinuţi a fost făcut de Vogl şi col. [547—555].

Autorii au indicat Li—$OC(CH_3)_3$ drept un iniţiator de poliadiţie anionică foarte activ pentru aldehidele C_5—C_{12} datorită solubilităţii sale ridicate în metilciclohexan, solventul cu polaritate redusă şi punct de solidificare scăzut (—126,5°C) ales pentru reacţie [554].

O atenţie deosebită a fost arătată n-heptanalului datorită uşurinţei cu care formează polimeri cu tacticitate înaltă (izotactici) în condiţii anionice sau cationice şi fenomenului net de dublă topire (fig. 47, 48). Structura cristalină a poli-(n-heptaldehidei) izotactice se încadrează în structura propusă de Natta şi col. [525] pentru polialdehidele izotactice C_2—C_4 (fig. 49), cu observaţia că aceasta se referă doar la catena principală polieterică. Lanţurile laterale se ordonează însă într-o structură cristalină proprie (fig. 50) caracterizată prin parametrii termodinamici specifici parafinelor. De notat că lanţul principal la polimerii C_5—C_8 se topeşte în domeniul caracteristic polioximetilenei (130—175°C, funcţie

de cristalinitate) în timp ce punctul de topire a polialdehidei C_4 cristaline depășește 240°C (tabela 63).

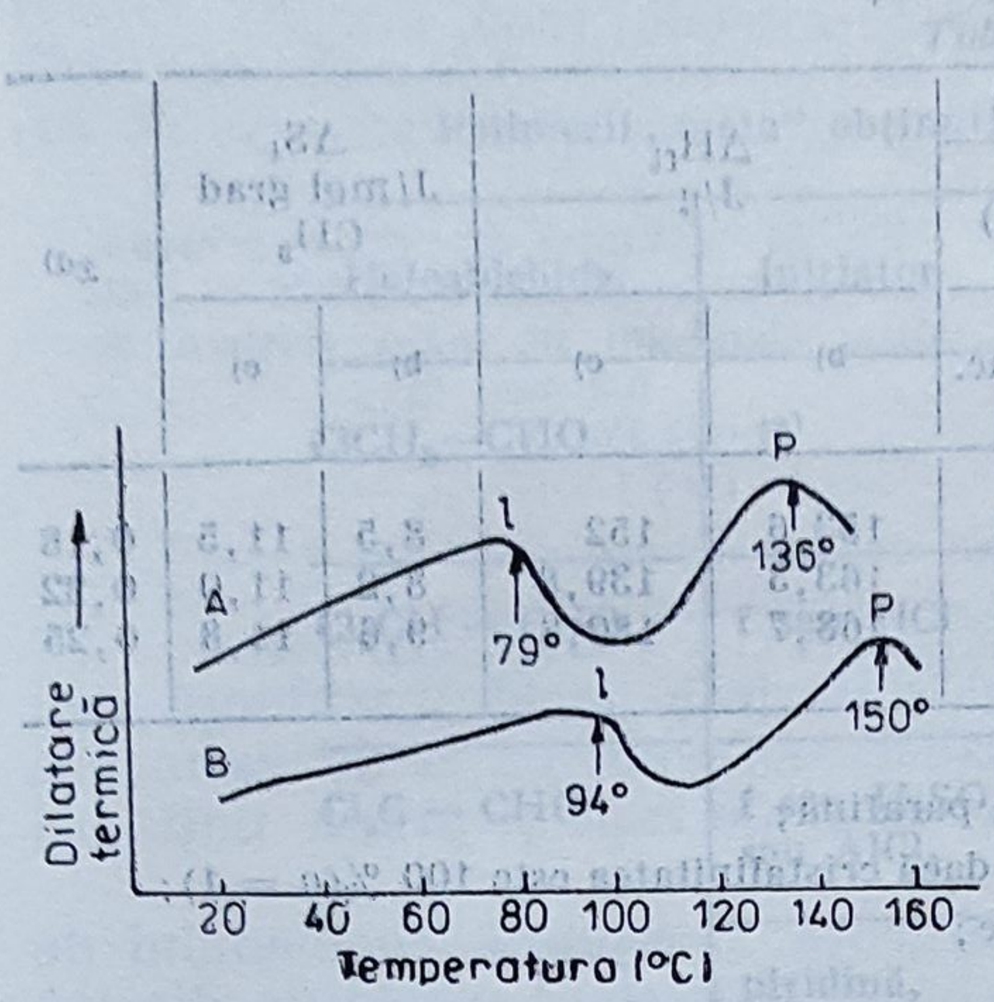


Fig. 47. — Fenomenul de dublă topire reprezentat de curbele de expansiune termomecanică (80°C/min) pentru poli(n-pentaldehidă) (A) și poli(*n*-heptaldehidă) (B).
l — topirea catenelor laterale;
p — topirea lanțului principal [551].

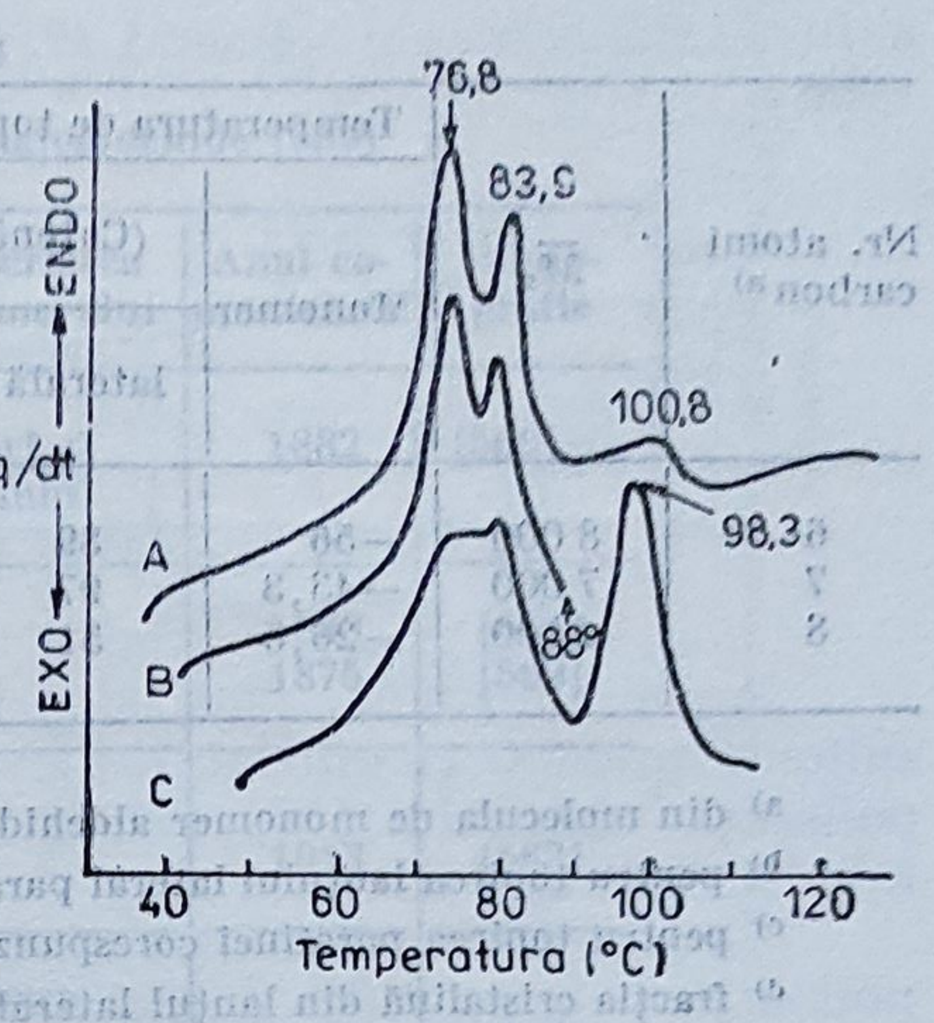


Fig. 48. — Diagrama DSC 20°C/min. Topirea catenei laterale parafinice a poli(*n*-heptaldehidei) izotactice. A. Proba inițială; B. Încălzirea oprită la 88°C pentru o oră; C. Ordonarea înaintată a lanțurilor prin tratamentul de la B și topirea la temperaturi mai ridicate a catenelor laterale [551].

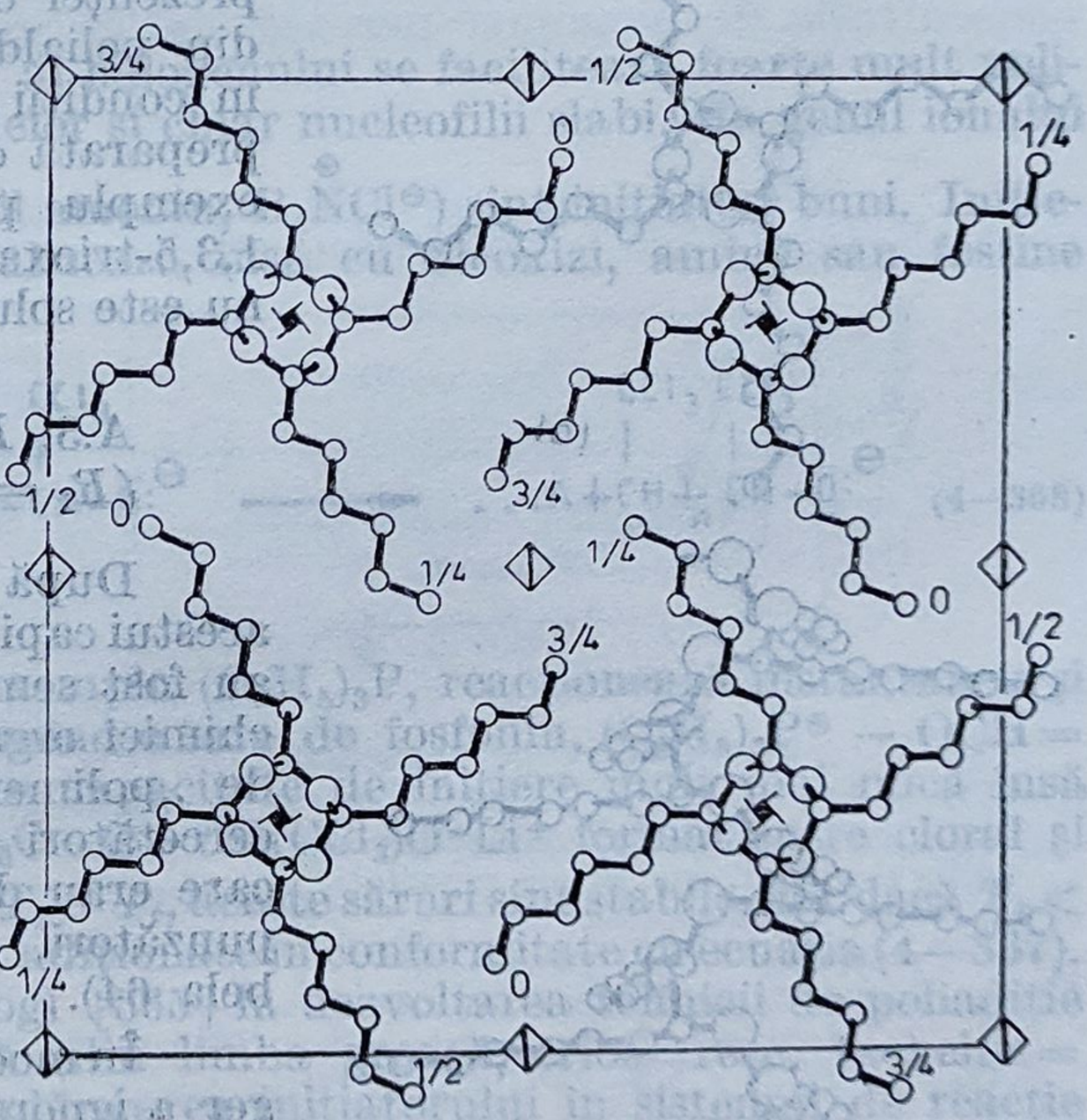


Fig. 49. — Proiecția (001) a poli(*n*-heptaldehidei) izotactice cristaline [528].

Această independență a catenelor laterale parafinice din polialdehide, marcantă în cazul altor polimeri (poliolefine, poliacrilați) dacă acestea conțin cel puțin zece atomi de carbon [556], determină apariția fenomenului de topire dublă, cu comportare de cristal lichid [557].

Tabela 63

Date termodinamice asupra cristalinității lanțurilor laterale ale polialdehidelor[1] superioare [549, 553]

Nr. atomi carbon [a]	$\overline{M}_n$	Temperatura de topire °C			ΔH_{ft} J/g		ΔS_t J/mol grad CH_2		x [d]
		Monomer	(Catenă DSC)						
			laterală	princ.	b)	c)	b)	c)	
6	8 000	−56	89	128	153,6	152	8,5	11,5	0,18
7	7 000	−43,3	97	151	163,3	139,8	8,2	11,0	0,22
8	4 500	−26,5	51	127	168,7	180,8	9,6	11,8	0,25

[a] din molecula de monomer aldehidic sau parafină;
[b] pentru topirea lanțului lateral parafinic dacă cristalinitatea este 100 %($n = 1$);
[c] pentru topirea parafinei corespunzătoare;
[d] fracția cristalină din lanțul lateral.

De asemenea, pe măsură ce catena laterală crește, apare și fenomenul de „plastifiere internă" a polialdehidelor, i.e. temperatura de tranziție vitroasă scade cu mărirea numărului de atomi de carbon parafinici [550]. Plastifierea se poate datora însă și prezenței oligomerilor ciclici trioxanici din polialdehidele sintetizate în special în condiții cationice. Poliheptaldehida preparată cu $BF_3 \cdot OEt_2$ a conținut de exemplu pînă la 1 % 2,4,6-trihexil 1,3,5-trioxan solubil în acetonă (PHA nu este solubilă) [552].

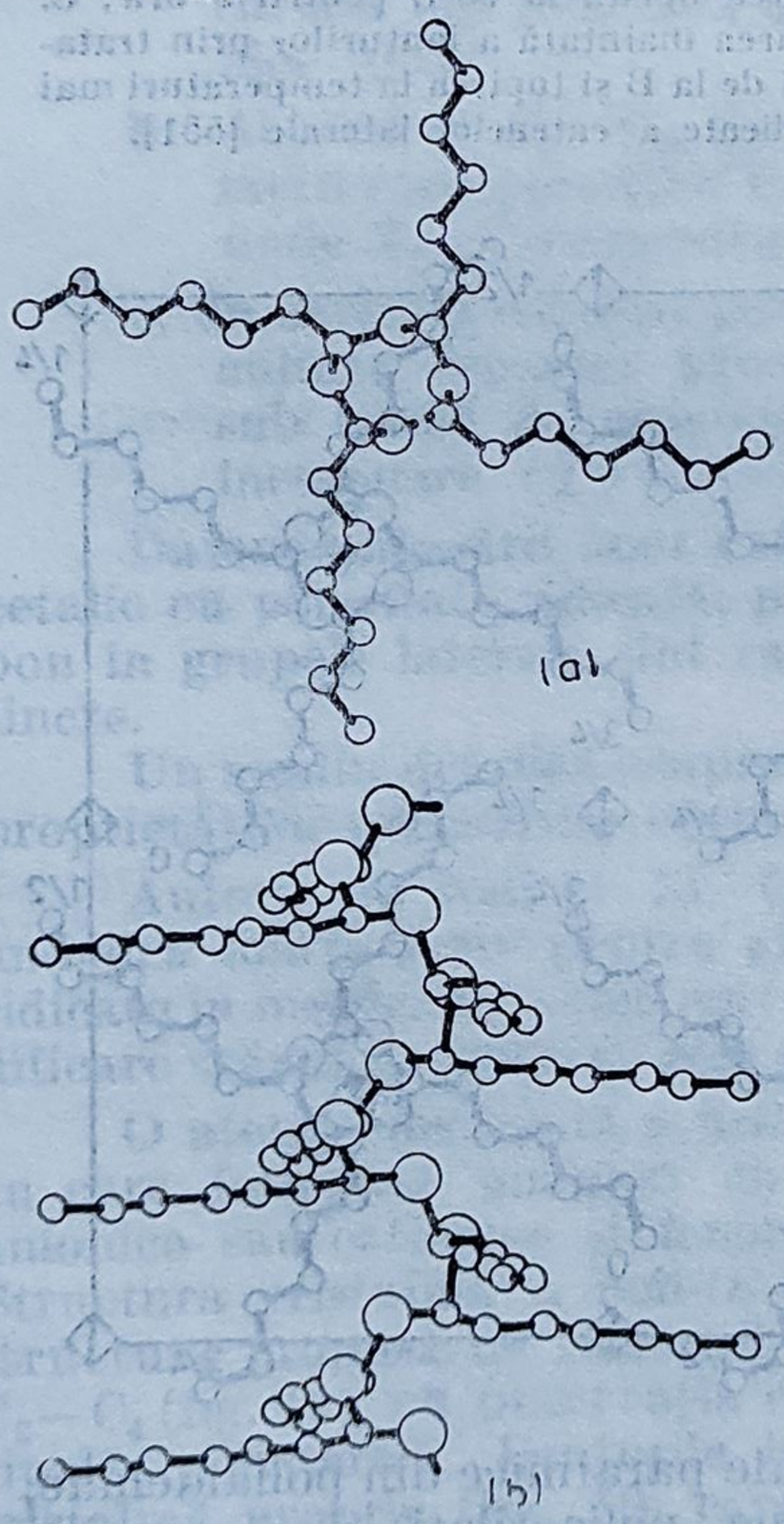


Fig. 50. — Vedere de sus (a) și laterală (b) a catenei spiralate a poli(*n*-heptaldehidei) izotactice cristaline [555].

A.3. *Haloaldehidele alifatice* (R_1 = *alchil halogenat*, $R_2 = H$)

După cum s-a arătat la începutul acestui capitol, polimerii haloaldehidelor au fost semnalați încă de la începuturile chimiei organice [458]. Două categorii de „polimeri" au fost descrise de primii cercetători în domeniu: polimerii para, care erau de fapt trimerii ciclici corespunzători, și polimerii meta (tabela 64).

În mod surprinzător, H. Staudinger a ignorat existența haloaldehidelor, astfel încît abia din 1959, o dată cu lucrările lui Novak și Whaley [558] s-a început un studiu sistematic referitor la sinteza și proprietățile polihaloalde-

hidelor. Autorii au obţinut policloral iniţiind poliadiţia cu H_2SO_4 sau piridină (cationic şi anionic) în timp ce poli(diclor acetaldehida) şi poli(clor acetaldehida) s-au format spontan la sinteza monomerilor.

Tabela 64

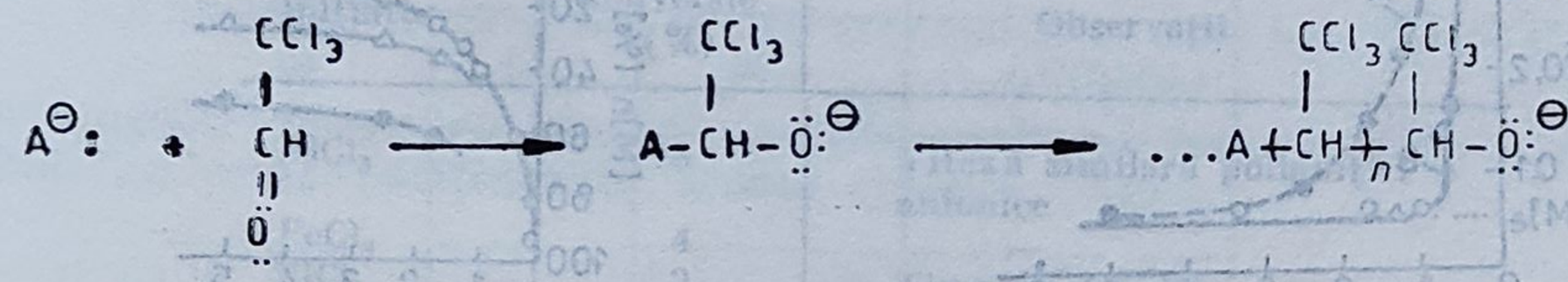
Polimerii „meta" obţinuţi din haloaldehide [559]

Haloaldehida	Iniţiator	Descrierea polimerului	Anul comunicării	Bibliografie
$ClCH_2-CHO$	f[a)]	amorf şi insolubil	1882	[560]
$Cl_2CH-CHO$	f sau HCl	„	1868 1875	[561] [562]
Cl_3C-CHO	f sau H_2SO_4 sau $AlCl_3$	„	1913	[563]
	piridină, NR_3	pulbere albă	1906	[564]

a) fără iniţiator

Prin studii IR şi de difracţie a razelor X autorii au arătat că aceşti polimeri au o catenă polioximetilenică elicoidală cu grupe terminale OH şi sînt cristalini.

Datorită efectului $-I_s$ al halogenului se facilitează foarte mult poliadiţia anionică a haloaldehidelor şi chiar nucleofilii slabi, de genul ionului $Cl^{\ominus}$ (din clorura de tetraalchil amoniu, $R_4\overset{\oplus}{N}Cl^{\ominus}$) sînt iniţiatori buni. Iniţierea cea mai eficientă se realizează însă cu alcoxizi, amine sau fosfine [565]:



(4—368)

Fosfinele terţiare, de exemplu $(C_6H_5)_3P$, reacţionează instantaneu şi cantitativ cu $CCl_3CH=O$ formînd o sare de fosfoniu, $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-OCH=CCl_2Cl^{\ominus}$, al cărei ion $Cl^{\ominus}$ are capacitate de iniţiere mult mai mică însă decît anionul alcoxid $(CH_3)_3C-O-CH(CCl_3)O^-Li^+$ format între cloral şi $(CH_3)_3C-OLi$ (fig. 52). Dacă $T_p > T_c$, aceste săruri sînt stabile, dar dacă $T_p < T_c$, noi unităţi de cloral sînt adiţionate în conformitate cu ecuaţia (4—367). Acest fapt l-a condus pe Vogl [565] la dezvoltarea tehnicii de poliadiţie (polimerizare) criotachensică (din limba greacă, crios=rece, tacheitis=acceleraţie) care constă în adăugarea iniţiatorului în sistemul de reacţie la $T > T_c$ şi aducerea acestuia la $T_p < T_c$. Tehnica aceasta este indicată în special pentru obţinerea unor reţele interpenetrate (întrepătrunse) de polimer prin iniţierea, de exemplu într-un sistem metacrilat de metil-

cloral, a poliadiției cloralului la 0°C (cu t—C_4H_3O Li) și a polimerizării radicalice a MMA cu AIBN la 60°C [566].

Pragul de temperatură T_c depinde de concentrația cloralului, scăzînd o dată cu aceasta : $T_c = 58$°C pentru substanța ca atare [566—568] și 12—18°C pentru o soluție 1 M, funcție de solvent [569, 570].

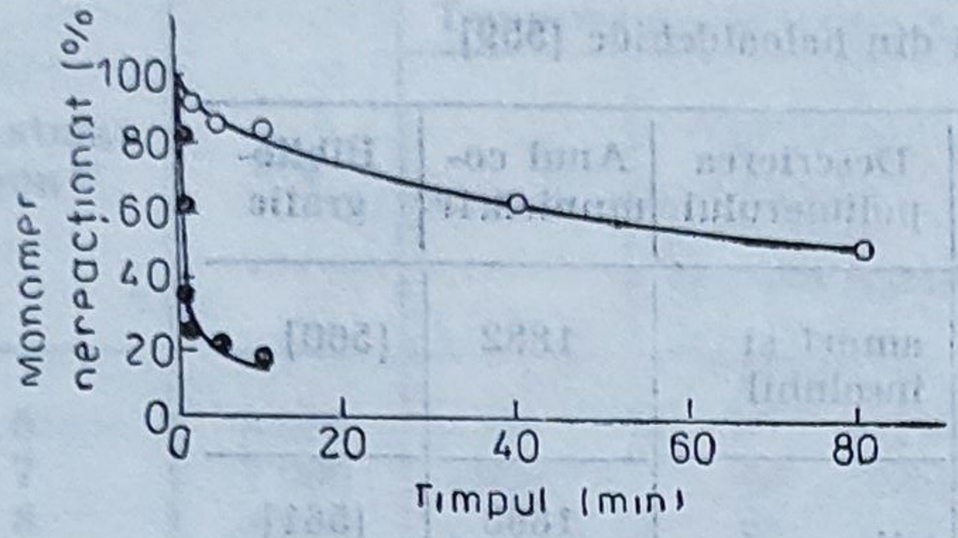


Fig. 51. — Viteza de consum a monomerului determinată prin RMN la poliadiția cloralului în masă inițiată de 0,2 moli %
(○) $P(C_6H_5)_3$
(●) $LiO(CH_3)_3$

Acizii puternici, cum sînt acidul sulfuric și acidul trifluormetan sulfonic precum și unii acizi Lewis (tabela 65), pot iniția de asemenea poliadiția cloralului [571, 572], aceștia fiind de fapt și primii inițiatori folosiți (tabela 64).

Un exemplu elocvent privind influența T_c asupra fenomenului de poliadiție este oglindit de fig. 52 : curba A reprezintă poliadiția directă iar curba B depolimerizarea amestecului de reacție rezultat din A, încălzit la $T \gg T_c$ și readus în condițiile polimerizării inițiale [573]. Ciclul se poate repeta de mai multe ori iar introducerea unui al doilea monomer în sistem conduce la formarea unui bloccopolimer. Curbele A și B nu se suprapun deoarece inițierea s-a făcut la $T < T_c$ în primul caz (A) și la $T > T_c$ în celelalte cazuri (toate ciclurile fiind reprezentate de curba B). Se remarcă de asemenea limitarea conversiei la $[M]_n = [M]_e$, unde $[M]_n$ reprezintă concentrația de monomer nereacționat la un moment dat. Concentrația

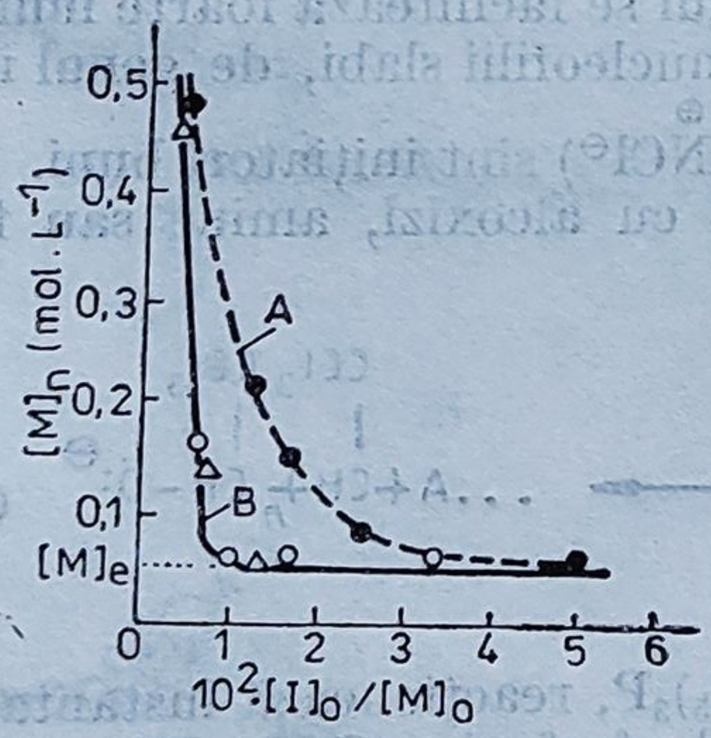


Fig. 52. — Temperatura de amestecare 60°C și de poliadiție 0°C [458]. Concentrația de monomer nereacționat la poliadiția cloralului funcție de raportul inițiator/monomer.
A — poliadiție directă (●);
B — poliadiție după depolimerizarea produsului obținut în A;
(○) poliadiție; (Δ)co-poliadiție [572].

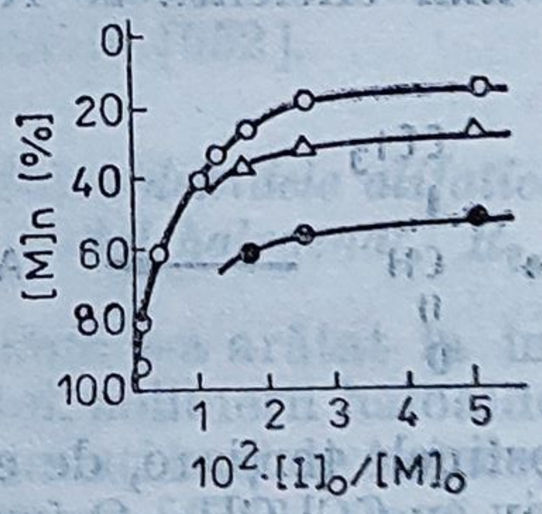


Fig. 53. — Concentrația de monomer nereacționat la poliadiția cloralului, — 78°C (○), —48°C (Δ) și — 30°C (●) funcție de raportul inițiator/monomer, [572].

de echilibru este funcție însă, după cum se vede în fig. 53, de temperatură și raportul concentrațiilor inițiale ale inițiatorului și monomerului (care afectează masa moleculară a polimerului în creștere, vezi ec. (4—52)).

Fluoralul, CF_3CHO, se încateneaza practic instantaneu în prezența inițiatorilor, nucleofili dar inițierea poliadiției cu derivați electrofili este relativ dificilă [573—575]. De exemplu, timpul de poliadiție pentru 50 % conversie a monomerului în polimer a fost de 30 sec. pentru inițierea cu acid formic (2 moli %) [575].

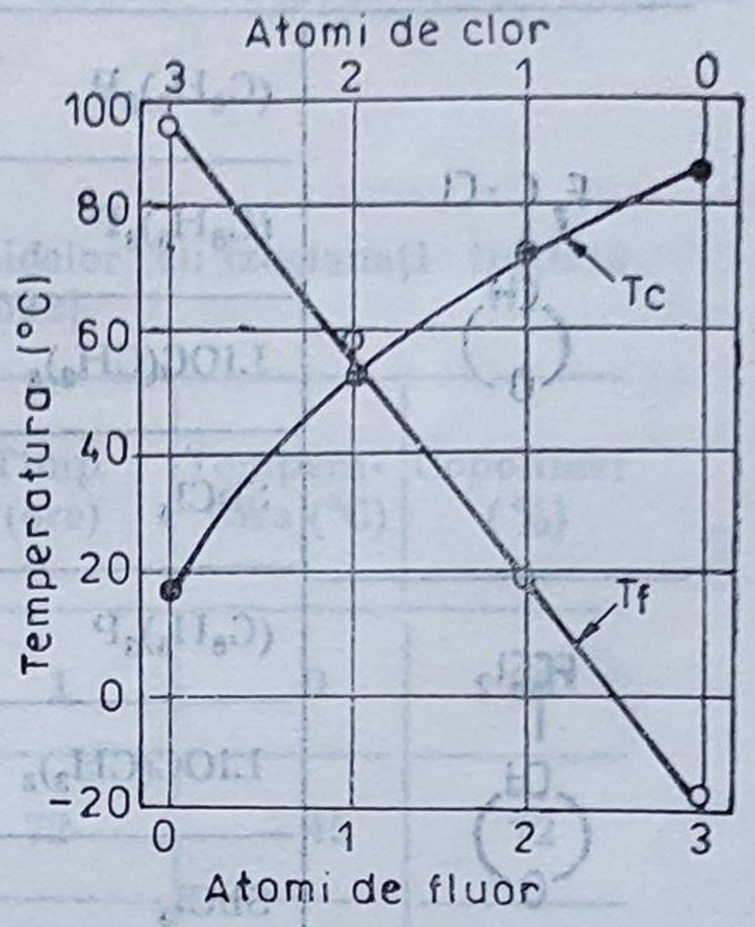


Fig. 54. — Variația temperaturii de fierbere, T_f și a pragului de poliadiție, T_c, cu numărul de atomi de F și Cl din perhaloaldehide. T_c determinat pentru o soluție 1M monomer în metilciclohexan [570].

Busfield [573] a determinat pentru fluoral în faza de vapori $T_c =$ $= 73°C$. În consecință polifluoralul nestabilizat depolimerizează rapid (3 min.) cînd este adus peste această temperatură dacă nu se blochează grupele —OH finale.

O relație între T_f, T_c și numărul de atomi de fluor în fluoroclorace-taldehide este prezentată și în figura 54.

Tabela 65

Poliadiția în masă a cloralului cu acizi Lewis (2 moli %) la —5°C timp de 72 h [570]

Inițiator	Conversie (%)	Observații
$AlCl_3$	78	Viteză similară poliadiției anionice
$FeCl_3$	4	—
$TiCl_4$	2	Timp de 14 zile
$SbCl_5$	13	Gel

Vogl și col. [522, 570] au demonstrat că tacticitatea polialdehidelor nu este dictată de mecanismul de reacție (coordinare ca la acetaldehidă) ci de volumul substituenților. Astfel, polifluoralul poate fi și amorf și cristalin, în timp ce polimerii derivați din haloaldehidele conținînd F și Cl sînt cristalini. Polihaloaldehidele cu Cl și Br sînt toate cristaline.

Fluorocloroaldehidele sînt mai reactive decît cloralul (tabela 66), în timp ce bromalul este cel mai puțin activ dintre toate haloaldehidele și nu a putut fi încatenat decît anionic (piridină, tabela 67) [522, 573—575].

Derivații halogenați ai formaldehidei, $Cl_2C{=}O$ (fosgenul) și $F_2C{=}O$ (fluorura de carbonil) nu pot fi încatenați deoarece $\Delta S^m_{mp} > 0$ (vezi cazuri particulare de poliadiție, cap. 4—1).

Tabela 66

Poliadiţia în masă a fluorocloroacetaldehidelor [522]

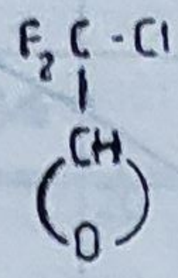
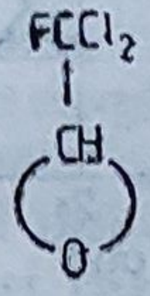
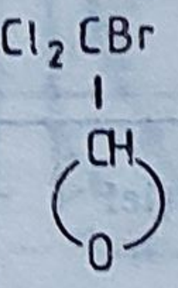
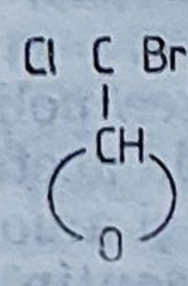
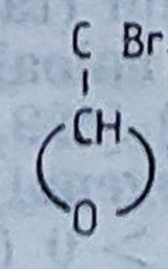
Monomerul	Iniţiator	Temperatura (°C)	Timpul (ore)	Conversia (%)
	$(C_6H_5)_3P$	25	1	55
	$(C_6H_5)_3P$	−78	1	50
	$LiOC(CH_3)_3$	−78	1	92
	$SbCl_5$	−78	1	56
	$(C_6H_5)_3P$	−5	120	80
	$LiOC(CH_3)_3$	25	360	86
	$SbCl_5$	−78	1	79

Tabela 67

Poliadiţia în masă a bromocloroaldehidelor [522]

Monomerul	Iniţiator	Temperatura (°C)	Timpul (ore)	Conversia (%)
	C_5H_5N	−30	3	72
	$LiOC(CH_3)_3$	−30	3	80
	$SbCl_5$	−30	170	58
	CF_3SO_3H	−30	170	40
	C_5H_5N	−45	72	52
	$SbCl_5$	−45	72	24
	C_5H_5N	−78	72	46

Polihaloaldehidele stabilizate sînt deosebit de rezistente chimic. Astfel polifluoralul este inert la acţiunea unei soluţii 10 % NaOH iar după fierberea unei probe de polimer în acid azotic fumans timp de 72 ore nu s-a observat nici o modificare a acesteia [462]. Policloralul este de asemenea stabil în medii puternic acide şi oxidante. La 380°—400°C şi respectiv 200°C polifluoralul şi policloralul se descompun în monomeri.

Atît polihaloaldehidele, cît şi copolimerii acestora, în special cei cu izocianaţi (tabela 68), sînt neinflamabili.

Tabela 68

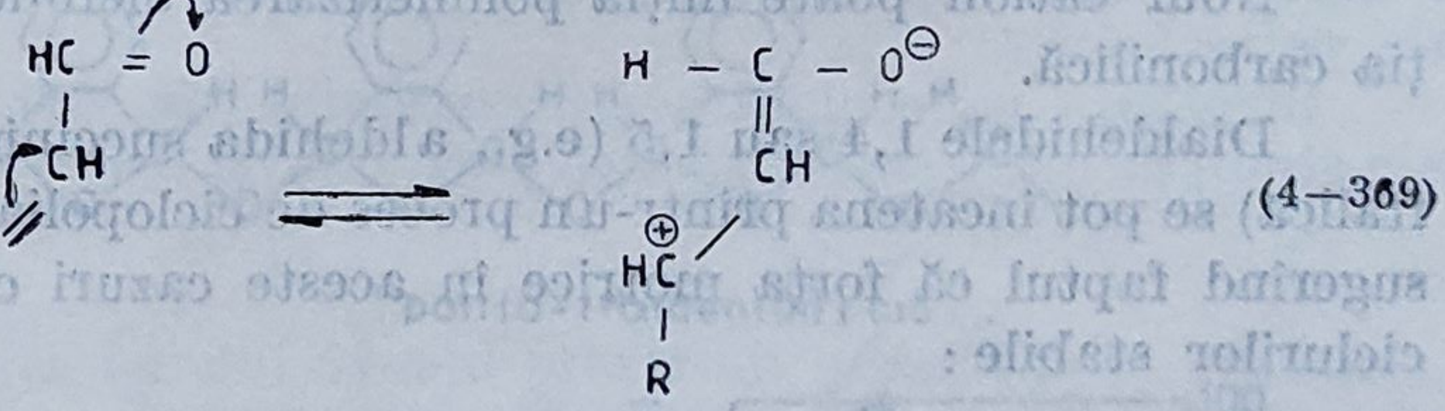
Copoliadiţia anionică a perhaloaldehidelor cu izocianaţi iniţiată de piridină [522]

Perhaloaldehida	Fenil-izocianat[a] (mol %)	Timp (ore)	Temperatura (°C)	Copolimer (%)
Cl_3C-CHO	5	1	0	85
$(Br_2Cl)C-CHO$	5	72	−45	72
Br_3C-CHO	5	72	−78	31
	10	72	−78	50
	50	72	−78	74
$(Cl_2F)C-CHO$ [b]	50	46	−5	48

[a] moli % faţă de aldehidă
[b] iniţiator $P(C_6H_5)_3$

A.4. *Aldehide nesaturate conjugate. Aldehide aromatice. Dialdehide*

Aldehidele nesaturate şi cele aromatice în care legătura $\diagdown C{=}O$ este conjugată nu se încatenează, datorită probabil dezactivării legăturii carbonilice prin apariţia unor anioni stabili:

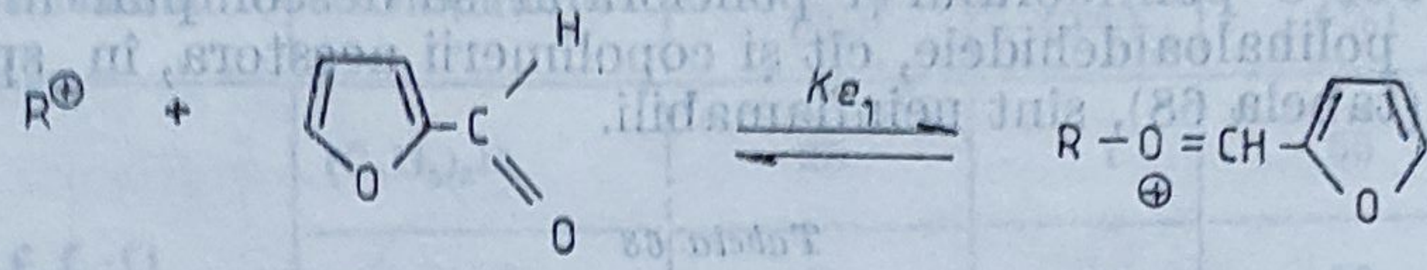


(4—369)

Nu se cunosc de exemplu homopolimeri ai benzaldehidei sau aldehidei furanice. În prezenţa unui comonomer olefinic aromatic se formează însă copolimeri [576] în care nu se poate depăşi o concentraţie (molară) de 50 % aldehidă. Copolimerii nu conţin decît unităţi separate de monomer carbonilic (monade) şi funcţie de temperatură participarea aldehidei

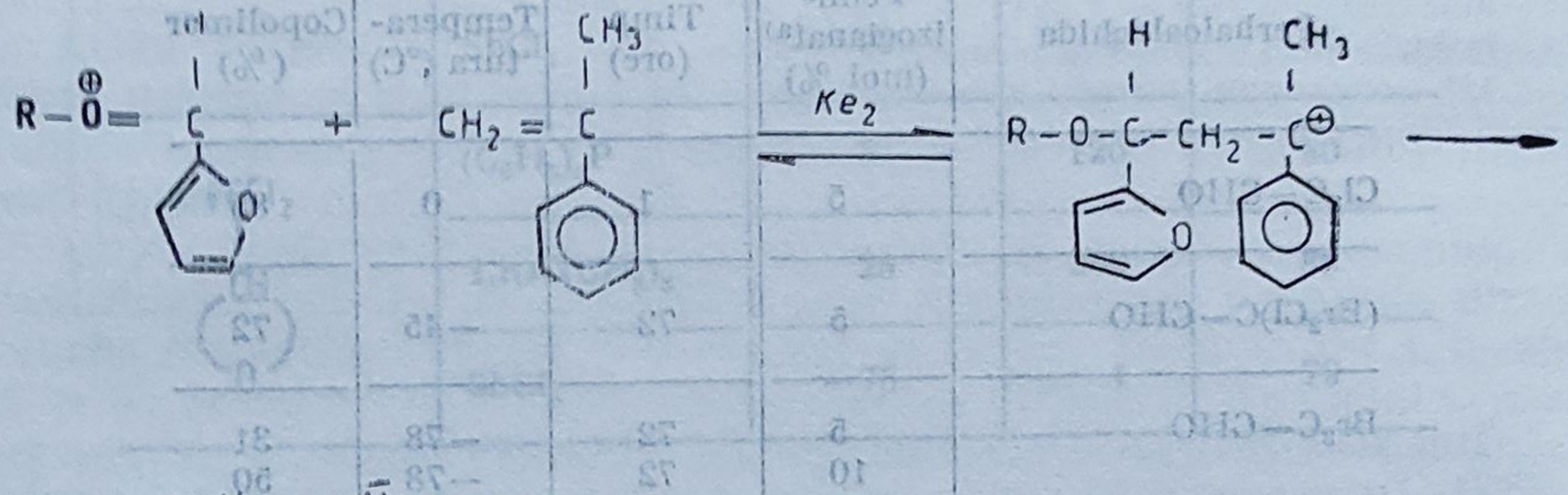
este mai mare ($t > 0°C$) sau mai mică (temperaturi joase). În conformitate cu structura ionului (4—369), procesul necesită o inițiere cationică.

Constantele de echilibru pentru adiția compusului carbonilic și vinilic sînt diferite, $Ke_1 \neq Ke_2$:



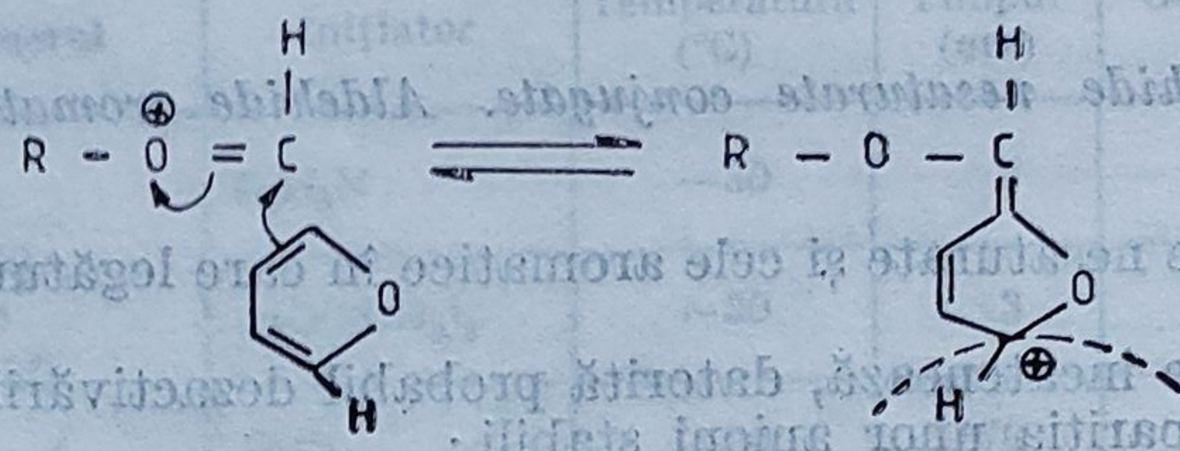
(4—370)

aldehidă furanică



(4—371)

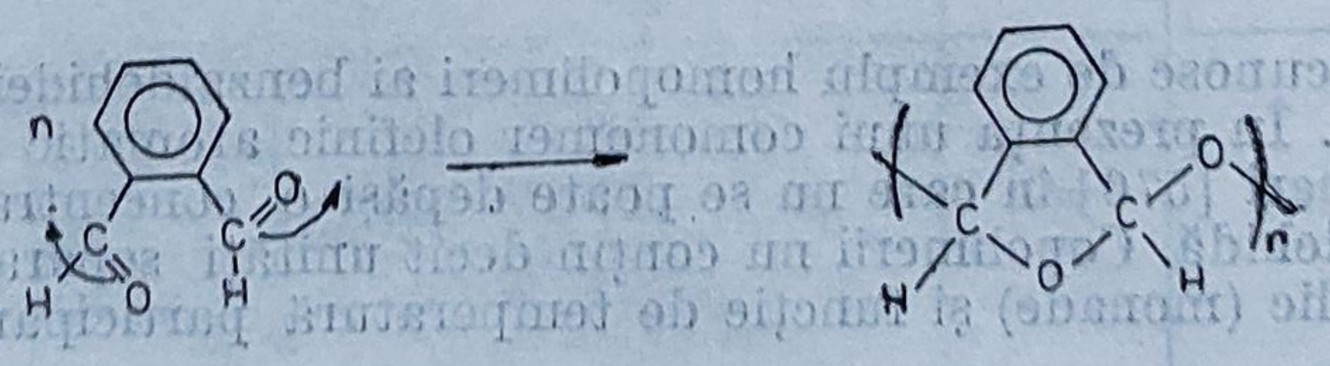
Gelifierea produsului de reacție indică participarea protonului de la C_5 din ciclul furanic în urma conjugării prezentate în (4—372).



(4—372)

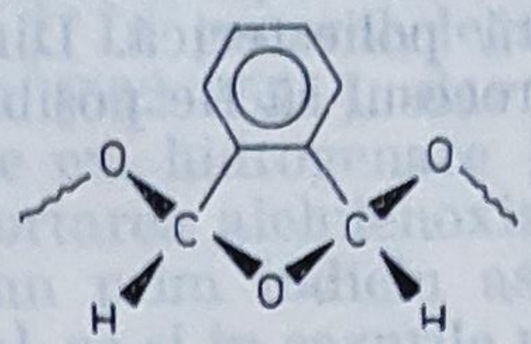
Noul cation poate iniția polimerizarea olefinică dar nu și poliadiția carbonilică.

Dialdehidele 1,4 sau 1,5 (e.g., aldehida succinică, glutarică, maleică ftalică) se pot încatena printr-un proces de ciclopoliadiție [522, 577—581], sugerînd faptul că forța motrice în aceste cazuri o constituie formarea ciclurilor stabile:

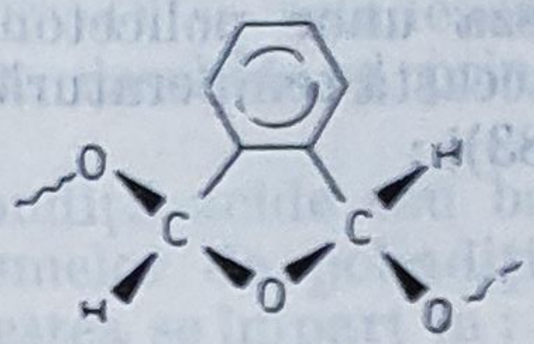


(4—373)

Aldehida ftalică are $T_c = -43°C$ [577, 579] și formează cicluri oxiftalanice cu geometrie bine definită (cis, trans) [578]:



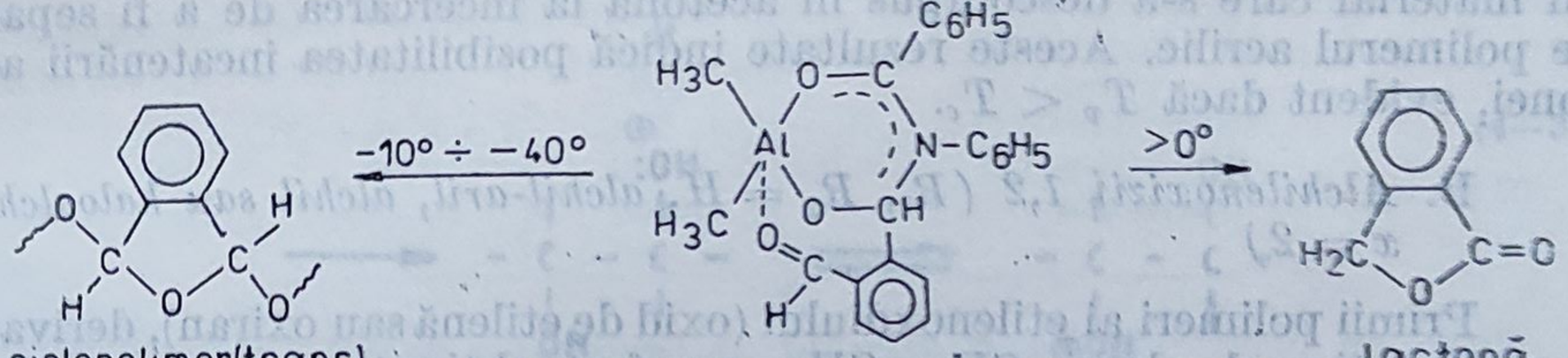
cis



trans

(4—374)

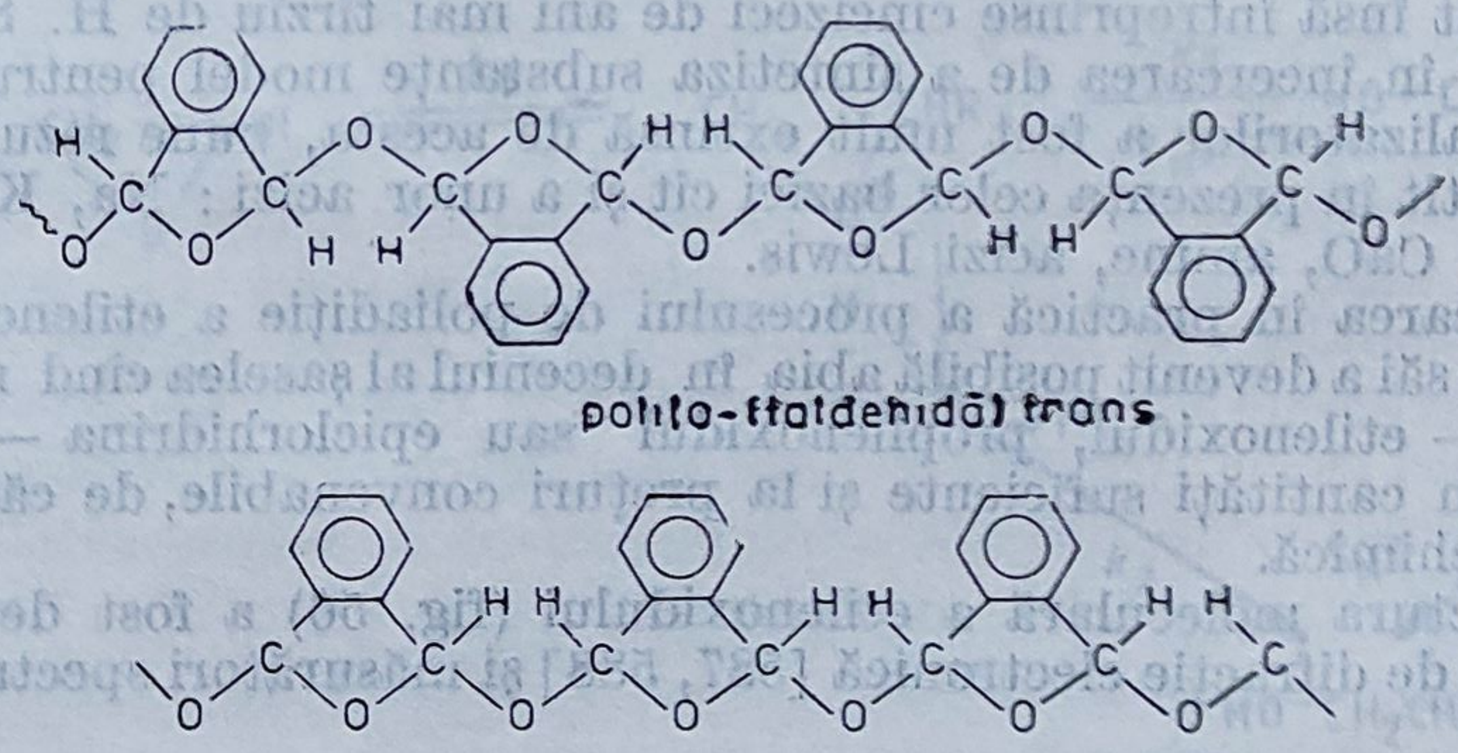
Poli(*o*-ftalaldehida) este solubilă în solvenți organici, spre deosebire de ciclopolimerii derivați din aldehida izoftalică [581]. Inițiatorii stereospecifici organo-aluminici modificați pentru poliadiția aldehidei acetice sînt eficienți și pentru ciclopoliadiția stereoregulată a aldehidei *o*-ftalice. Interacțiunea monomerului cu inițiatorul organo-metalic, I, de tipul $R_2Al\ O\ C\ (R')NR''-$, unde $R = -CH_3$ iar $R' = R'' = -C_6H_5$, conduce la un complex separabil care funcție de temperatură promovează cicloadiția sau se descompune în produși noi [581]:



ciclopolimer(trans)

(4—375)

În prezența unei cantități optime de apă, $[H_2O]/[I] \sim 6$ (ec. 4—376), se formează un polimer filabil. Geometria catenelor acestuia, exclusiv aproape în *trans*, corespunde unei configurații sindiotactice, spre deosebire de cea izotactică favorizată la poliadiția aldehidelor superioare.



poli(o-ftaldehidă) trans

(4—376)

poli(o-ftaldehidă) cis

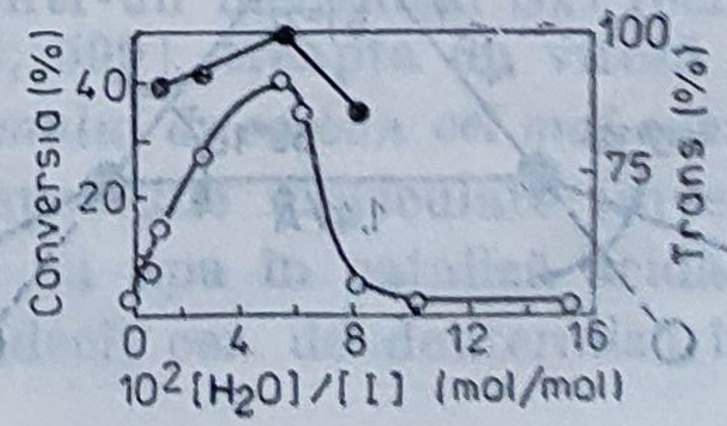


Fig. 55. — Efectul raportului apă/inițiator asupra ciclopoliadiției aldehidei o-ftalice.
(○) conversia; (●) conținutul în unități trans [581].

A.5. *Poliadiția cetonelor* ($x = 1$, R_1, R_2 = *alchil*)

Pragul de temperatură T_c foarte coborît a împiedicat, pînă în prezent, sinteza unor policetone cu structură poliesterică. Din relația ce definește această temperatură, pentru ca procesul să fie posibil ($\Delta G^m_{mp} \leqslant 0$, vezi (4—83)) :

$$T_c \leqslant \frac{\Delta S^m_{mp}}{\Delta H^m_{mp}} \qquad (4-377)$$

dacă se introduc pentru acetonă valorile $(\Delta H^m_{mp})_{gc}$ și $(\Delta S^m_{mp})_{gc}$ din tabelele 33 și respectiv 34 rezultă $T_c = -142{,}5°C$.

Chapiro [582] a observat însă că la polimerizarea acidului acrilic în acetonă cu radiații γ la temperaturi foarte coborîte s-au obținut conversii de 130—150 % față de monomer, valori ce au implicat și participarea solventului în proces. Produsul de reacție, insolubil, s-a transformat la temperatura mediului (20°C) numai în poli(acid acrilic) solubil, conversia fiind de data aceasta < 100 %. De asemenea, acetona iradiată în aceleași condiții în prezența poli(acidului acrilic) preformat a condus la un material care s-a descompus în acetonă la încercarea de a fi separat de polimerul acrilic. Aceste rezultate indică posibilitatea încatenării acetonei, evident dacă $T_p < T_c$.

B. *Alchilenoxizii 1,2* (R_1, $R_2 = H$, *alchil-aril, alchil sau haloalchil*; $x = 2$)

Primii polimeri ai etilenoxdiului (oxid de etilenă sau oxiran), derivatul reprezentativ al clasei, $CH_2—CH_2$ (cu O), au fost obținuți de către Würtz în 1863 [583] prin încălzirea monomerului în amestec cu apa în tuburi închise. Ulterior Würtz [584] a utilizat pentru poliadiția acestui eter ciclic (epoxid) catalizatori $ZnCl_2$ sau hidroxizi alcalini. Studii sistematice au fost însă întreprinse cincizeci de ani mai tîrziu de H. Standinger [585, 586] în încercarea de a sintetiza substanțe model pentru celuloză. Gama catalizatorilor a fost mult extinsă de acesta, bune rezultate fiind obținute atît în prezența celor bazici cît și a unor acizi : Na, K, $NaNH_2$, ZnO, SrO, CaO, amine, acizi Lewis.

Aplicarea în practică a procesului de poliadiție a etilenoxidului și omologilor săi a devenit posibilă abia în deceniul al șaselea cînd monomerii epoxidici — etilenoxidul, propilenoxidul sau epiclorhidrina — au putut fi oferiți în cantități suficiente și la prețuri convenabile, de către industria petrochimică.

Structura moleculară a etilenoxidului (fig. 56) a fost determinată prin studii de difracție electronică [587, 588] și măsurători spectrale [589].

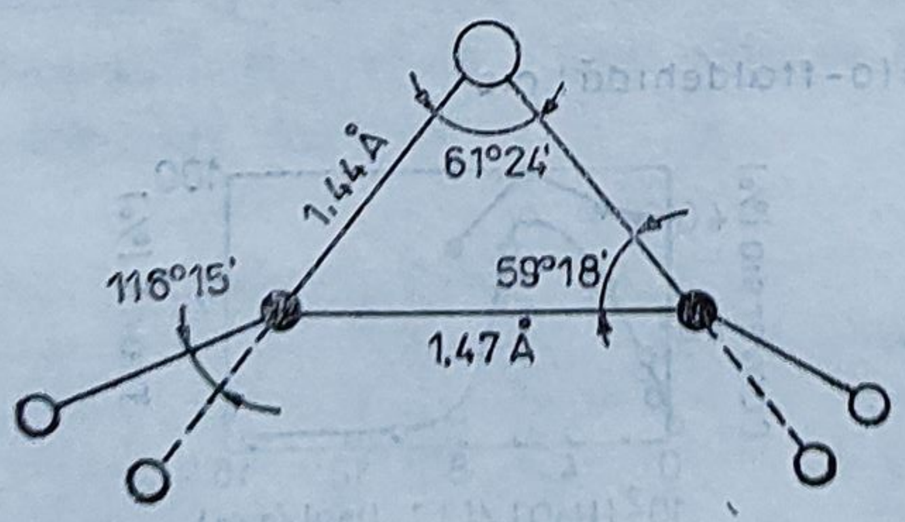
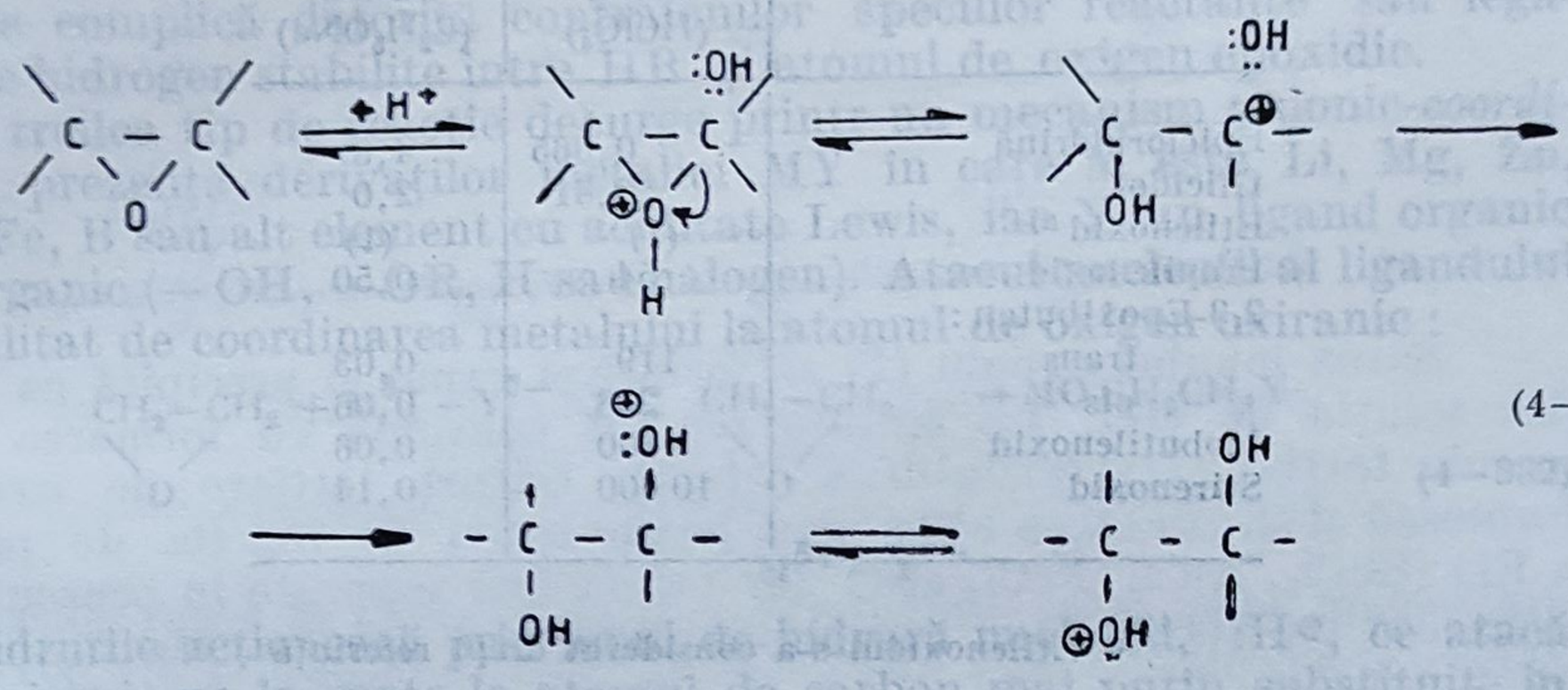


Fig. 56.—Structura moleculei de etilenoxid
○ Oxigen
● Carbon
○ Hidrogen

Tensiunea ciclului (14 kcal/mol) [590] este responsabilă pentru ușurința cu care acesta se deschide, chiar în soluțiile apoase ale sărurilor neutre (NaCl) [591]. În general, legătura polară C—O se scindează printr-un proces ionic [592—594], dar ciclul se poate deschide și prin mecanism radicalic, de ex. hidrogenare [595, 596].

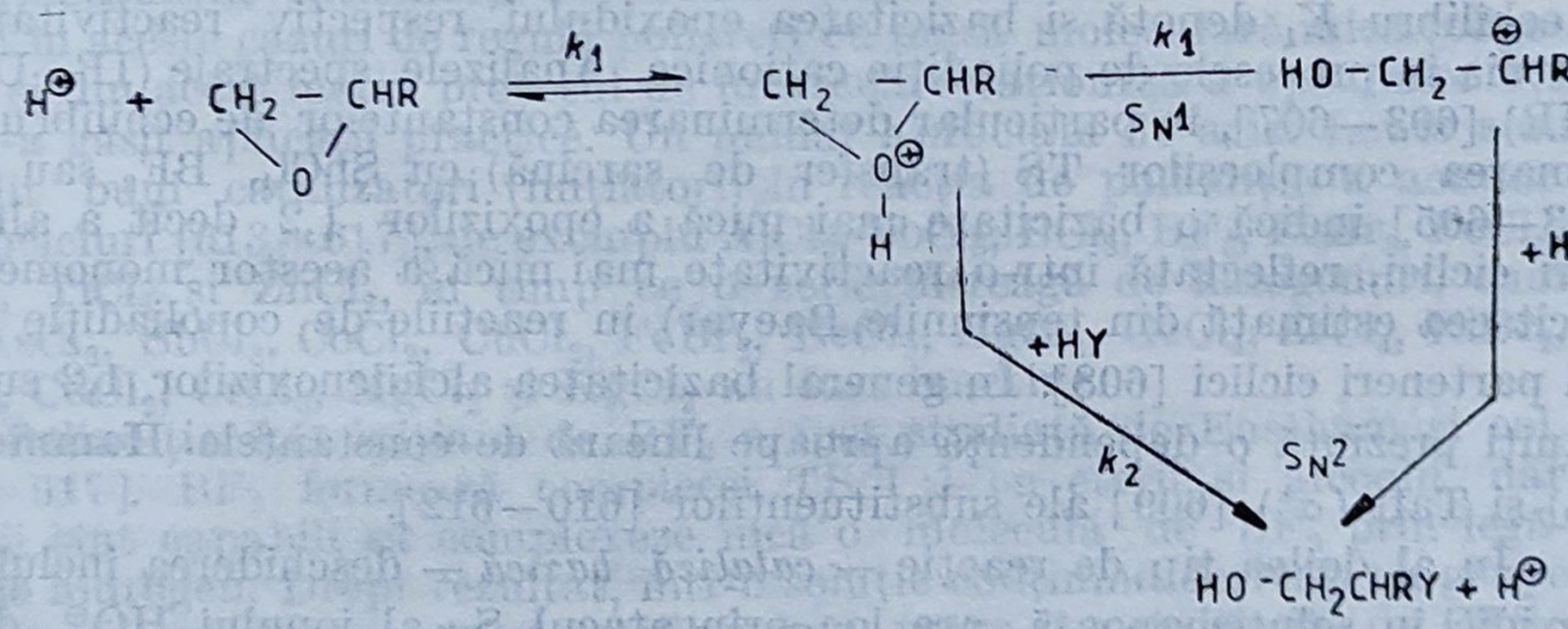
Comportarea alchilenoxizilor 1,2 în condiții acide sau bazice [597] constituie un prim indiciu asupra mecanismelor de poliadiție. În mod convențional, ca și în cazurile precedente, acestea se împart în : mecanisme cationice (cataliză acidă), anionice (cataliză bazică) și coordinative (anionice).

La adiția apei în *cataliză acidă*, participă epoxidul protonat aflat în echilibru cu ionul deschis (carbocation) :



(4—378)

În epoxizii substituiți nesimetric, deschiderea ciclului protonat este regioselectivă, ea avînd loc în direcția formării carbocationului celui mai stabil (HY reprezintă un compus cu hidrogen activ, de ex. acid, alcool etc.) :



(4—379)

Deși deschiderea ionului oxoniu printr-un mecanism S_N1 reclamă o entropie aparentă de activare mare [598, 599], treapta de viteză determinantă o reprezintă atacul S_N2 asupra *atomului de carbon cel mai substituit*. Această concluzie este întărită de transpozițiile moleculare (inversiune Walden) observate în reacția epoxizilor cu apa în cataliză acidă [597, 600] și de viteza mai mare de hidroliză decît cea de deuteroliză în aceleași condiții [601].

În tabela 69 se prezintă constantele relative de solvoliză a unor epoxizi 1,2. Faptul că viteza reacțiilor catalizate de $HClO_4$ în cazul izobutilenoxidului și stirenoxidului este mult mai mare decît cea anticipată din efectul inductiv al substituenților (creșterea electronegativității).

Tabela 69

Constantele relative de viteză la reacția epoxizilor 1,2 cu etanol la 50°C [601, 602]

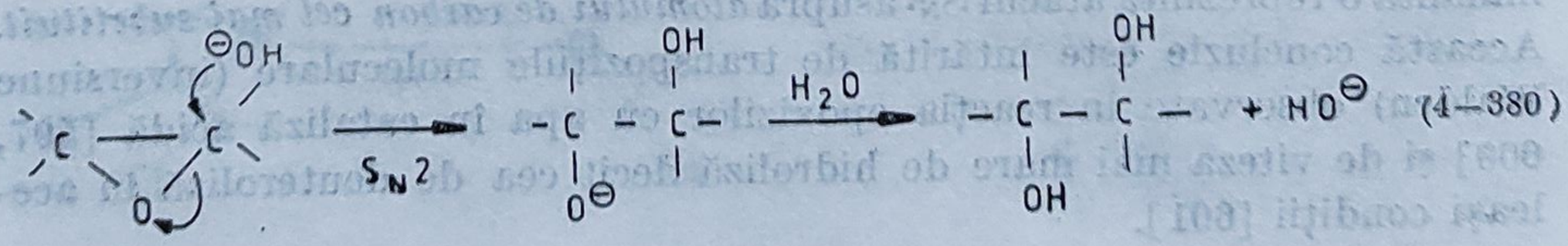
Epoxidul	Cataliză	
	acidă ($HClO_4$)	bazică (C_2H_5ONa)
Epiclorhidrină	0,065	4,8
Glicidol	0,41	2,0
Etilenoxid [a]	(1)	(1)
Propilenoxid	54	0,50
2,3-Epoxibutan :		
trans	119	0,03
cis	238	0,06
Izobutilenoxid	5 100	0,06
Stirenoxid	10 000	0,14

[a] Etilenoxidul s-a considerat drept referință

indică faptul că starea de tranziție la deschiderea ciclului în acest context are într-o anumită măsură și caracter S_N1 (de ion carboniu).

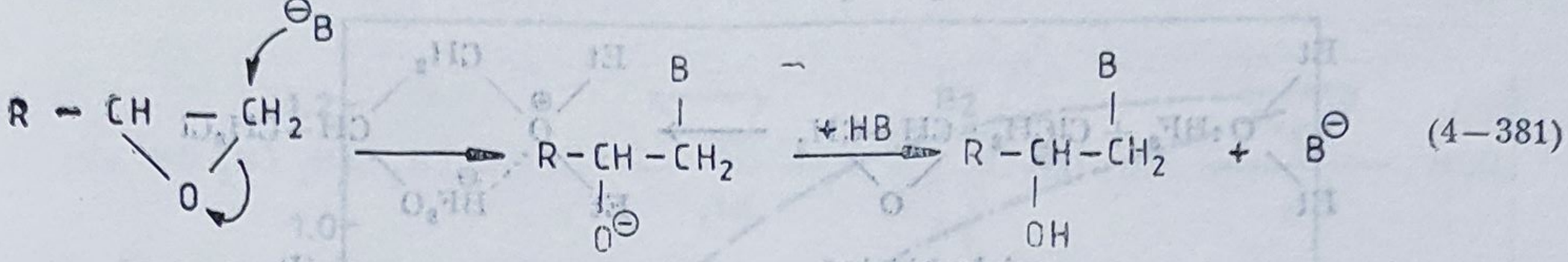
Reactivitatea aparentă a alchilenoxizilor 1,2 depinde atît de constanta de echilibru K_1 cît și de constantele de viteză k_2 sau k_1. Constanta de echilibru K_1 denotă și bazicitatea epoxidului, respectiv reactivitatea acestuia în procesele de poliadiție cationice. Analizele spectrale (IR, UV, NMR) [603—607], în particular determinarea constantelor de echilibru la formarea complecșilor TS (transfer de sarcină) cu $SnCl_4$, BF_3 sau I_2 [603—605] indică o bazicitate mai mică a epoxizilor 1,2 decît a altor eteri ciclici, reflectată într-o reactivitate mai mică a acestor monomeri- (decît cea estimată din tensiunile Baeyer) în reacțiile de copoliadiție cu alți parteneri ciclici [608]. În general bazicitatea alchilenoxizilor 1,2 substituiți prezintă o dependență aproape lineară de constantele Hammett (σ_m) și Taft (σ^*) [609] ale substituenților [610—612].

În al doilea tip de reacție — *cataliză bazică* — deschiderea inelului epoxidic în soluție apoasă are loc prin atacul S_N2 al ionului $HO^\ominus$, din direcția opusă oxigenului punții oxiranice (din molecule ciclice se formează trans-dioli) [597]:



(4—380)

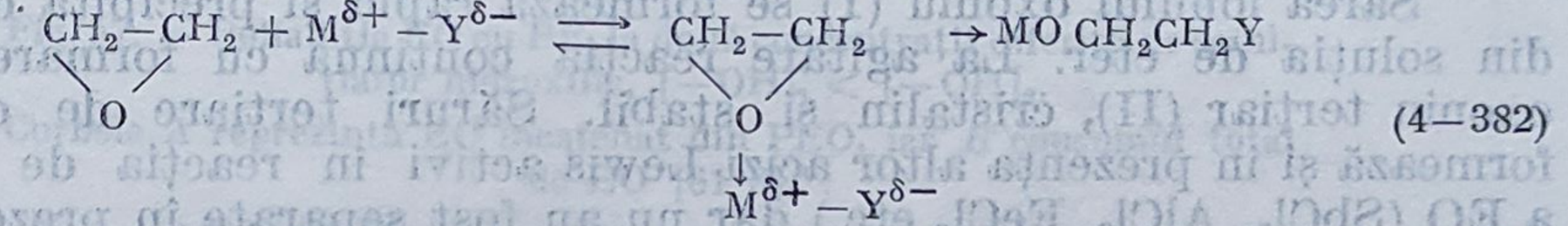
În epoxizii 1,2 substituiți nesimetric, baza ^{-}B atacă *atomul de carbon mai puțin substituit*:



(4—381)

Substituenții cu capacitate mai mare de a atrage electronii măresc reactivitatea oxiranilor, dar efectele electronice din moleculă, relative la monomerul nesubstituit, etilenoxidul, EO, nu sînt la fel de hotărîtoare ca în condițiile acide de reacție (tabela 69). În unele cazuri însă, mecanismul se complică datorită contraionilor speciilor reactante sau legăturilor de hidrogen stabilite între HB și atomul de oxigen epoxidic.

Al treilea tip de reacție decurge printr-un mecanism anionic-*coordinativ* în prezența derivaților metalici MY în care M este Li, Mg, Zn, Al, Sn, Fe, B sau alt element cu aciditate Lewis, iar Y un ligand organic sau anorganic (—OH, —OR, H sau halogen). Atacul nucleofil al ligandului este facilitat de coordinarea metalului la atomul de oxigen oxiranic:



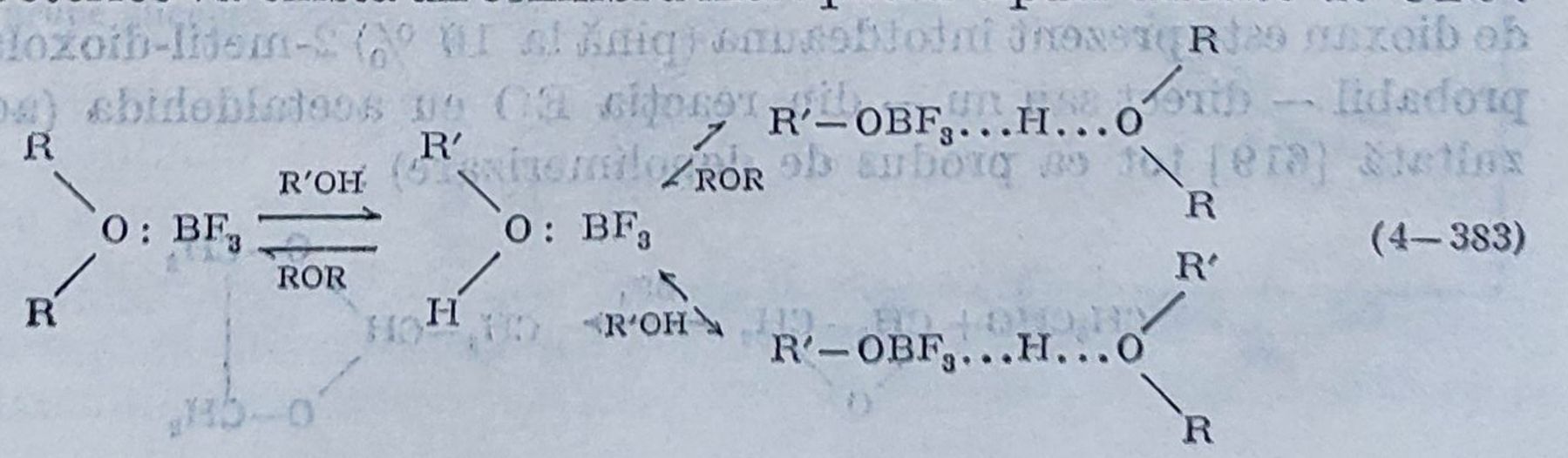
(4—382)

Hidrurile acționează prin ionul de hidrură nucleofil, $:H^{\ominus}$, ce atacă inelul oxiranic pe la spate la atomul de carbon mai puțin substituit, în timp ce compușii organometalici se comportă ca niște carbanioni [597].

B.1. *Poliadiția prin mecanisme cationice a epoxizilor 1,2*

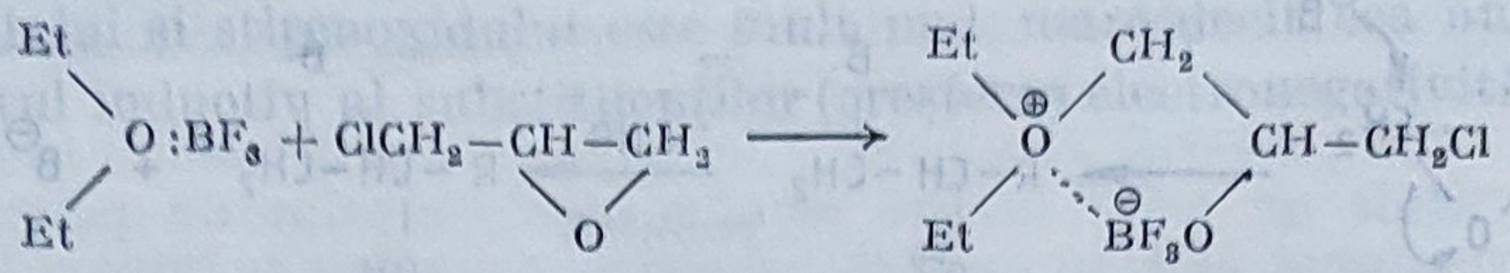
În general, cele mai rapide reacții ale epoxizilor sînt catalizate de acizi (mecanisme cationice). În pofida vitezelor mari de reacție, se formează în aceste cazuri de regulă polieteri cu masă moleculară mică (oligomeri) și din acest motiv procesul de încatenare cationică a epoxizilor 1,2 nu și-a găsit aplicații practice. Un număr apreciabl de acizi Lewis s-au dovedit buni catalizatori (inițiatori) în reacția de poliadiție a acestor heterocicluri [613—617], de exemplu $AlCl_3$, $SbCl_5$, BCl_3, BF_3, $FeBr_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ și $ZnCl_2$, în timp ce o serie întreagă de halogenuri, cum sînt $AsCl_3$, $SbCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $FeBr_2$, $BeCl_2$, $HgCl_2$, $GeCl_4$, $ZrCl_4$, $NiBr_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $CrCl_3$, $MgCl_2$ și $HgCl_2$ au fost inactive.

Poliadiția EO inițiată de BF_3 a fost studiată de Eastham și col. [613—617]. BF_3 formează complecși TS 1:1 cu eterii și alcoolii, dar ultimii sînt capabili să complexeze încă o moleculă de BF_3 prin legături de hidrogen. Drept rezultat, într-o soluție conținînd derivați cu grupe alcoolice și eterice va exista un echilibru între patru tipuri diferite de CTS:

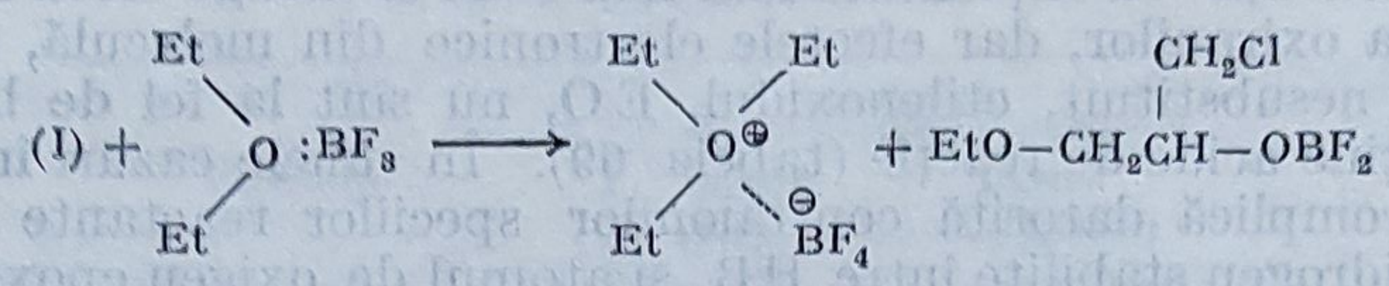


(4—383)

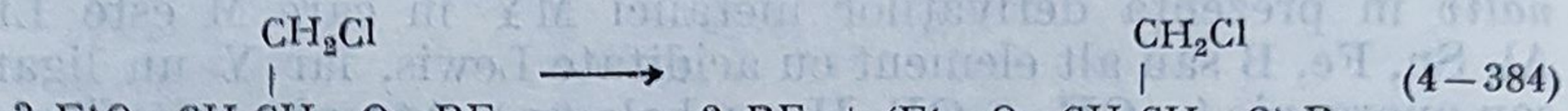
Reacţiile de bază ale epoxizilor cu acizii Lewis, ce explică şi activitatea sau inactivitatea catalizatorilor menţionaţi anterior, au fost studiate de Meerwein şi col. în 1939 [618]:



epiclorhidrină (I)



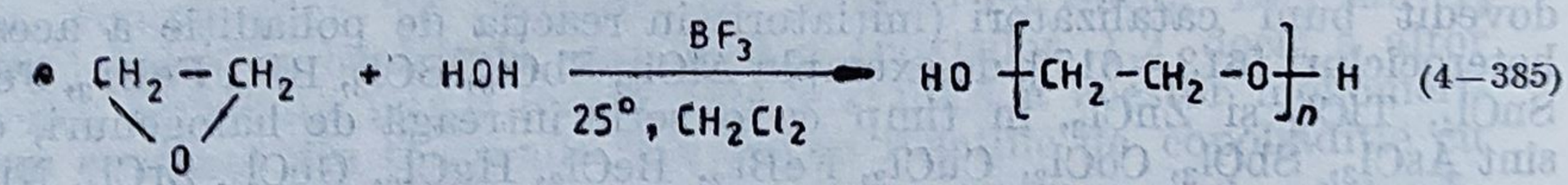
(II)



(4—384)

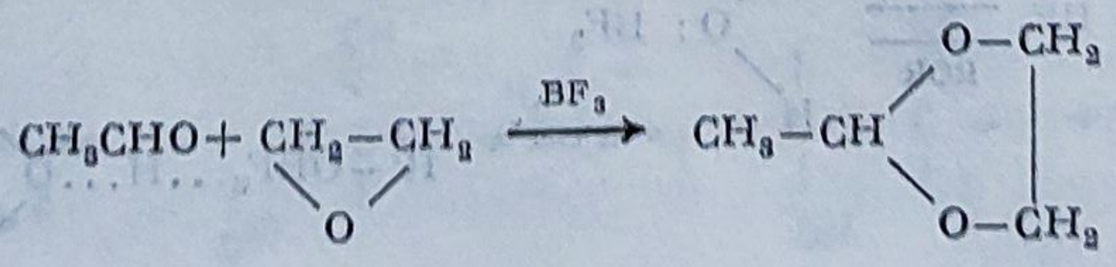
Sarea ionului oxoniu (I) se formează rapid şi precipită ca un ulei din soluţia de eter. La agitare reacţia continuă cu formarea ionului oxoniu terţiar (II), cristalin şi stabil. Săruri terţiare de oxoniu se formează şi în prezenţa altor acizi Lewis activi în reacţia de poliadiţie a EO ($SbCl_5$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ etc.) dar nu au fost separate în prezenţa halogenurilor inactive ce dau halohidrine, probabil prin intermediul unui ion oxoniu instabil.

Poliadiţia etilenoxidului iniţiată de BF_3 necesită prezenţa în sistem a urmelor de apă sau alcool. Procesul de încatenare are loc pînă la atingerea unei mase moleculare de circa 700 daltoni, moment din care monomerul consumat se regăseşte nu în polimer (oligomer), ci în dioxanul ce se formează ca produs secundar de reacţie. Iniţial numărul de molecule de poli(etilenoxid), PEO, este egal cu numărul de molecule de apă sau alcool din amestecul catalitic:



(4—385)

Dacă poliadiţia se continuă cu exces mare de monomer, noi molecule de polimer se obţin prin reacţii de transfer (vide infra) iar cantitatea de dioxan devine din ce în ce mai importantă pe măsură ce procesul avansează [615]. Poliadiţia EO iniţiată de BF_3 este ilustrativ redată în figura 57, pentru două concentraţii diferite de grupe hidroxilice în sistem. Alături de dioxan este prezent întotdeauna (pînă la 10 %) 2-metil-dioxolan apărut probabil — direct sau nu — din reacţia EO cu acetaldehida (aceasta rezultată [619] tot ca produs de depolimerizare):



(4—386)

Pe de altă parte, dacă în sistemul EO + BF_3 se adaugă PEO cu grupe finale hidroxilice (deci un poliglicol, POEG) și cu o masă moleculară relativ mare, de exemplu, $\overline{M}_n \geqslant 1\,000$, gradul de poliadiție al PEO pre-

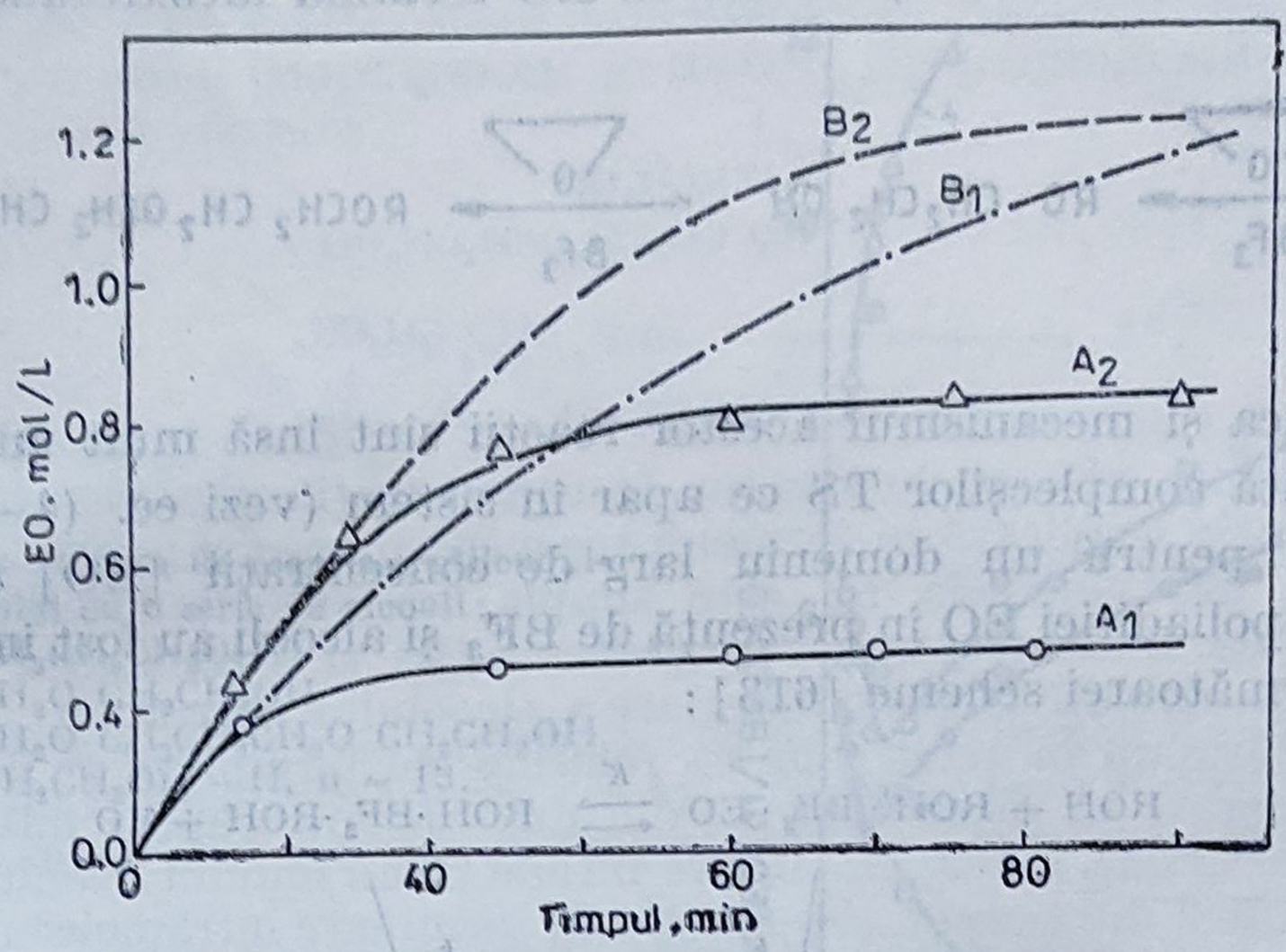


Fig. 57. — Poliadiția EO cu BF_3 la două concentrații diferite de coinițiator hidroxilic, $[-OH]_1 < [-OH]_2$.
Curbele *A* reprezintă EO încatenat din PEO, iar *B* consumul total de EO [61 3].

format scade rapid la circa 14—16, corespunzător unei mase moleculare de 600—700, cît se obține și în reacția inițiată de apă sau alcooli (4—385). Prin utilizarea unui EO deuterat, s-a determinat că, cel puțin inițial, dioxanul apare în sistem din POEG. Pentru fiecare moleculă de monomer (EO) consumat în reacție se formează circa 4 molecule de dioxan [613, 616]. Greutatea moleculară de echilibru nu depinde de concentrația monomerului, ci numai de temperatura la care se desfășoară procesul, crescînd de la $\overline{M}_n \sim 600$ (25°C) la $\overline{M}_n \sim 900$ (—25°C).

Viteza de reacție este funcție de greutatea moleculară a POEG utilizat (fig. 58). Indiferent de concentrația glicolului, viteza maximă s-a

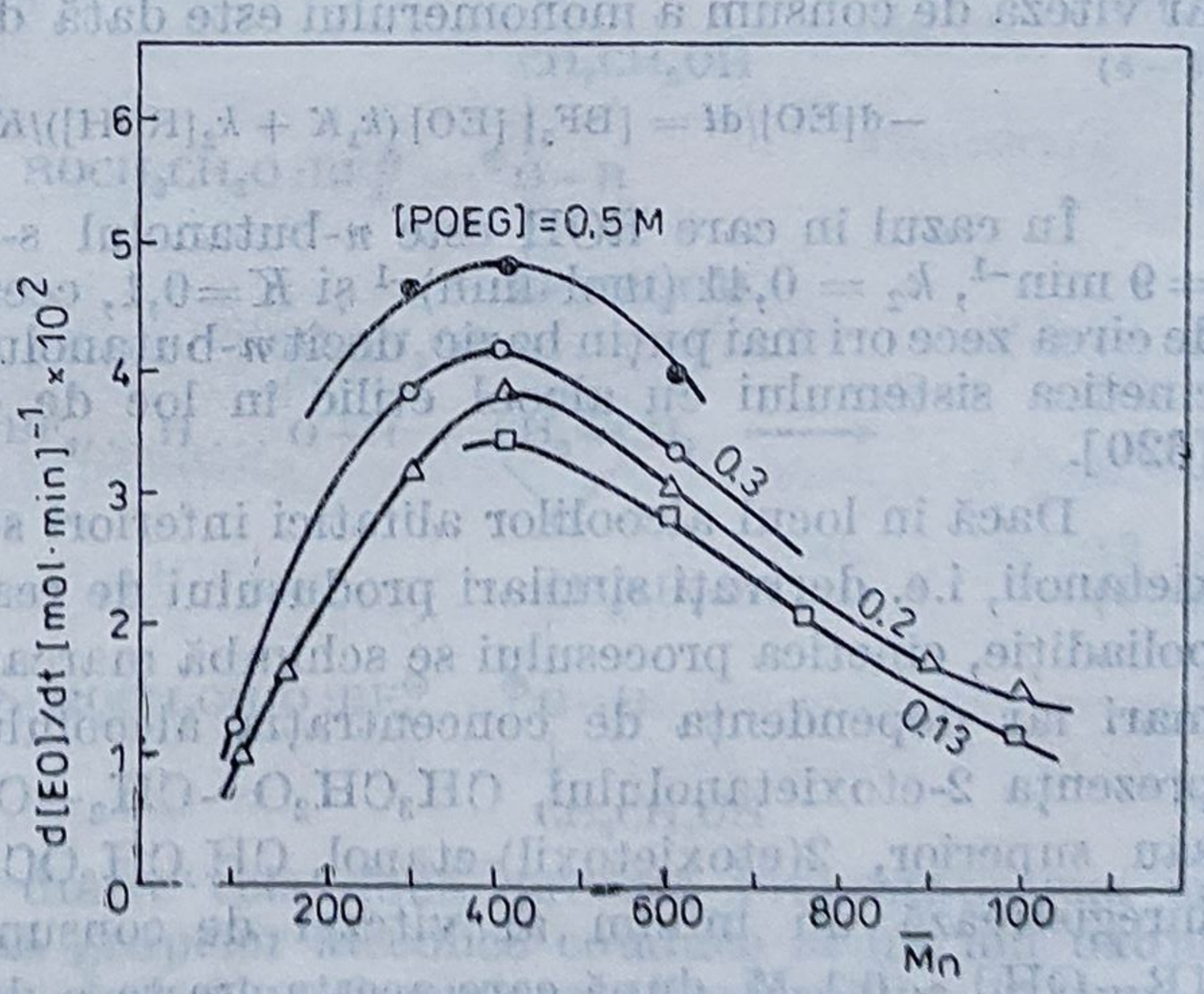
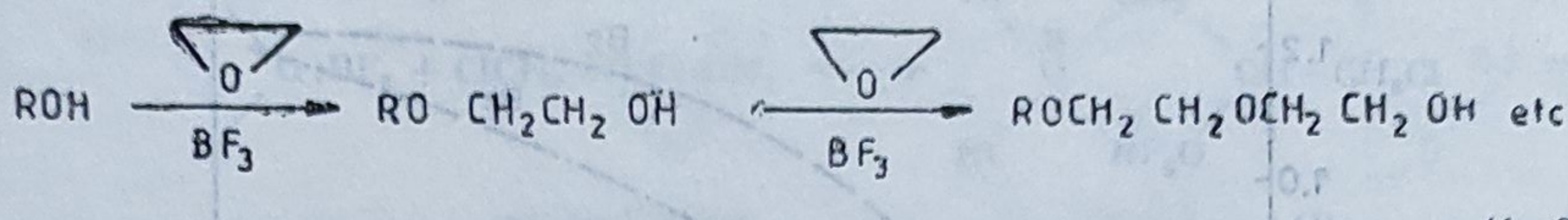


Fig. 58. — Viteza de reacție a EO funcție de masa moleculară a POEG la concentrații molare constante de grupe glicolice [620].

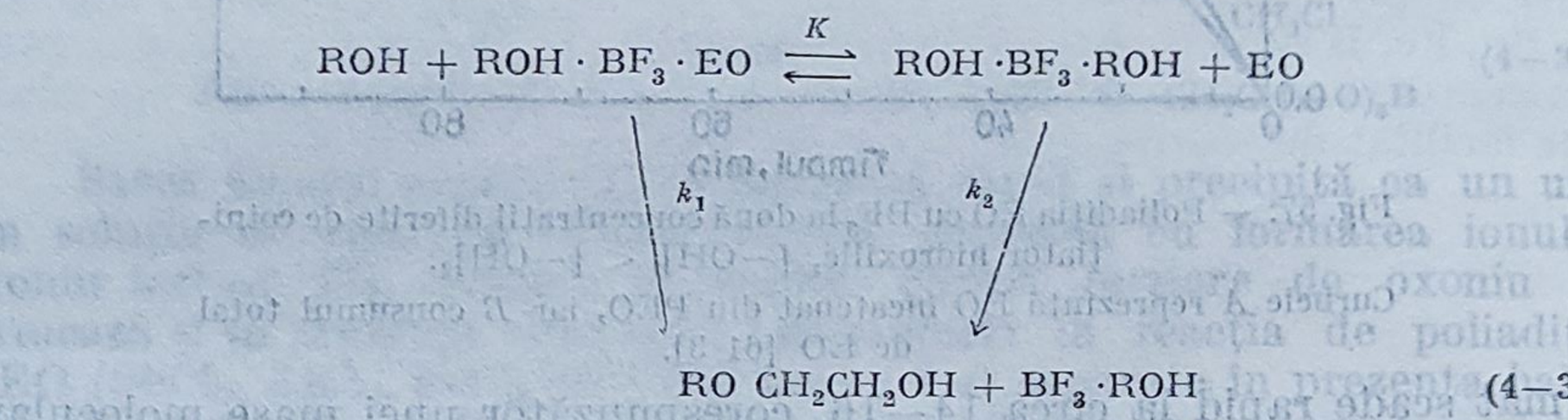
înregistrat pentru un POEG cu o masă medie $\bar{M}_n \sim 400$ (DP ~ 9), mult mai mică decît valoarea corespunzătoare echilibrului.

Acoolii alifatici reacţionează cu EO formînd alcoxietanoli :



(4—387)

Cinetica şi mecanismul acestor reacţii sînt însă mult mai complicate datorită complecşilor TS ce apar în sistem (vezi ec. (4—383)). În consecinţă, pentru un domeniu larg de concentraţii [EO] şi [ROH] rezultatele poliadiţiei EO în prezenţă de BF_3 şi alcooli au fost interpretate conform următoarei scheme [613] :



(4—388)

unde k_1 este constanta de reacţie pentru descompunerea complexului celor trei reactanţi din sistem iar k_2 este constanta reacţiei de ordinul II dintre monomer şi dialcoolat. Formarea complexului este guvernată de echilibrul exprimat prin constanta K :

$$K = \frac{[EO]\ [BF_3(ROH)_2]}{[ROH][ROH \cdot BF_3 \cdot EO]} \qquad (4—389)$$

iar viteza de consum a monomerului este dată de relaţia :

$$-d[EO]/dt = [BF_3]\ [EO]\ (k_1K + k_2[ROH])/K[EO] + [ROH]). \qquad (4—390)$$

În cazul în care ROH este *n*-butanolul s-au obţinut valorile $k_1 = 9\ min^{-1}$, $k_2 = 0{,}41\ (mol \cdot min)^{-1}$ şi $K = 0{,}1$, ceea ce sugerează că EO este de circa zece ori mai puţin bazic decît *n*-butanolul faţă de acidul HBF_3OR; cinetica sistemului cu alcool etilic în loc de *n*-butanol a fost similară [620].

Dacă în locul alcoolilor alifatici inferiori se introduc în sistem alcoxietanoli, i.e. derivaţi similari produsului de reacţie din etapa a doua de poliadiţie, cinetica procesului se schimbă marcant : vitezele sînt mult mai mari iar dependenţa de concentraţia alcoolului se modifică. Astfel, în prezenţa 2-etoxietanolului, $CH_3CH_2O—CH_2—CH_2OH$, sau a omologului său superior, 2(etoxietoxil)-etanol, $CH_3CH_2OCH_2CH_2O—CH_2CH_2OH$, se înregistrează un minim al vitezei de consum a EO la o concentraţie [R—OH] ~ 0,1 M, după care acesta creşte o dată cu concentraţia alcoo-

lului (fig. 59). Mărind mult concentrația grupelor eterice din alcool (vezi curba poliglicolului), acest minim dispare, sugerînd că reacțiile *via ion oxoniu* joacă un rol important din primele momente ale poliadiției.

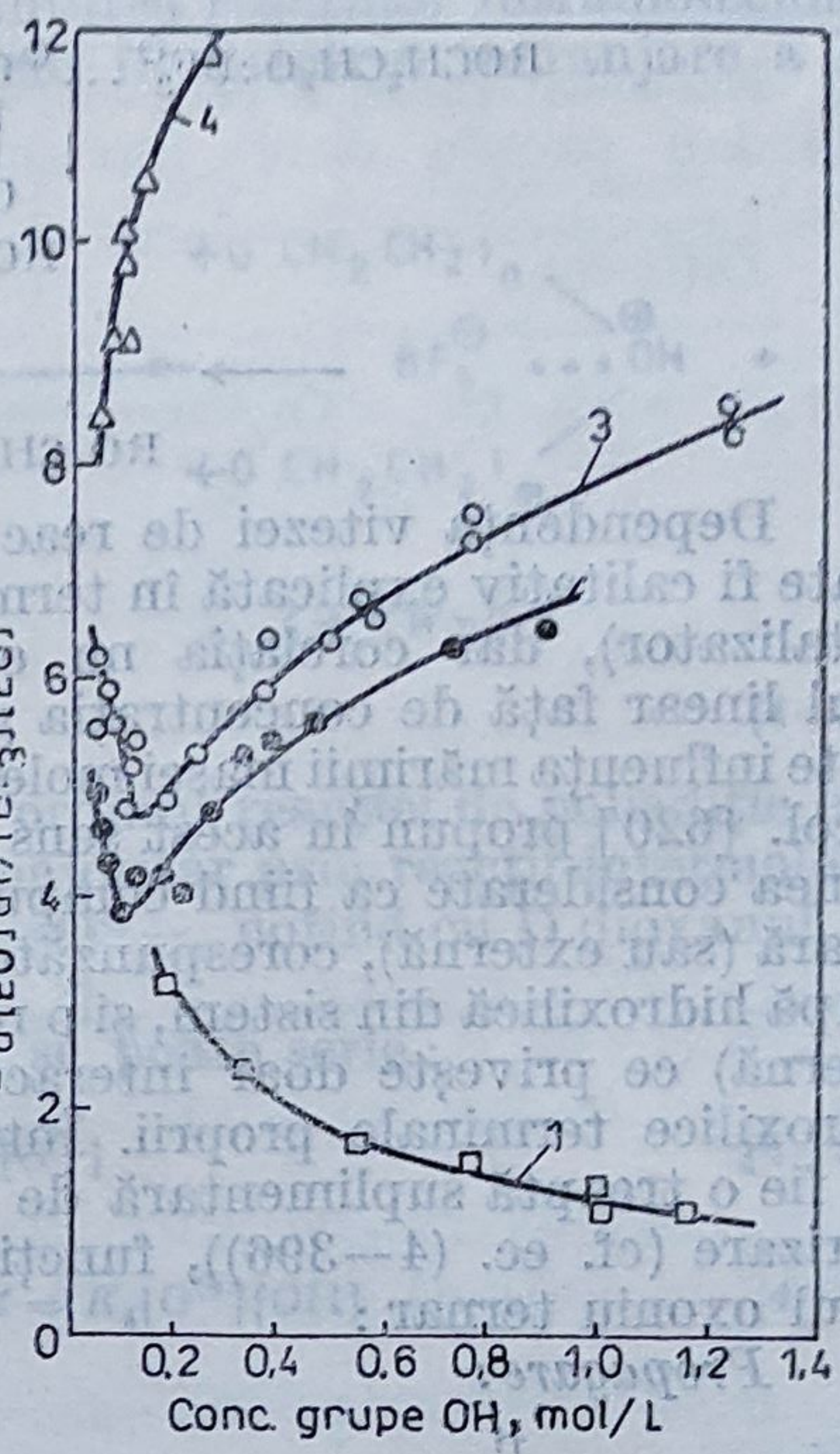
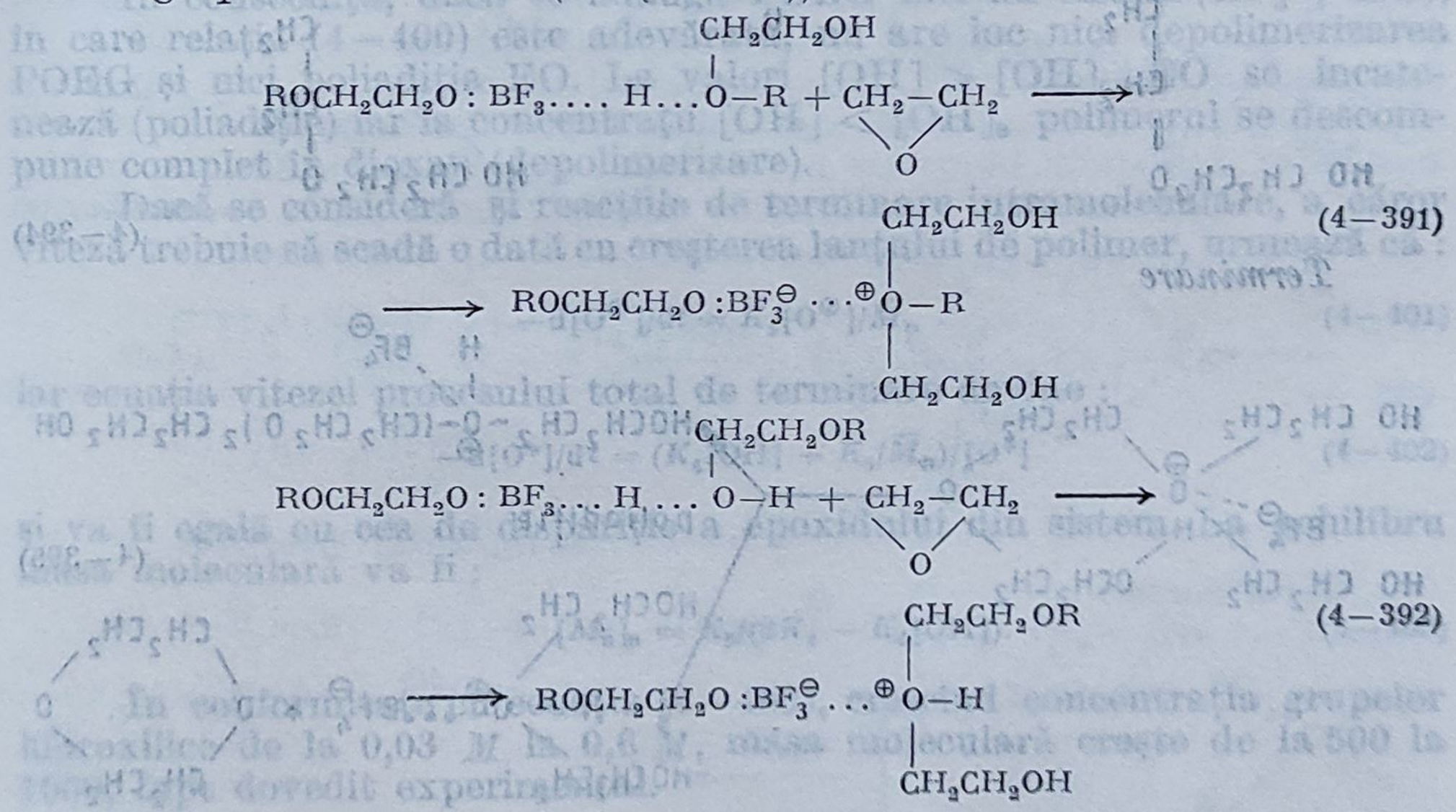


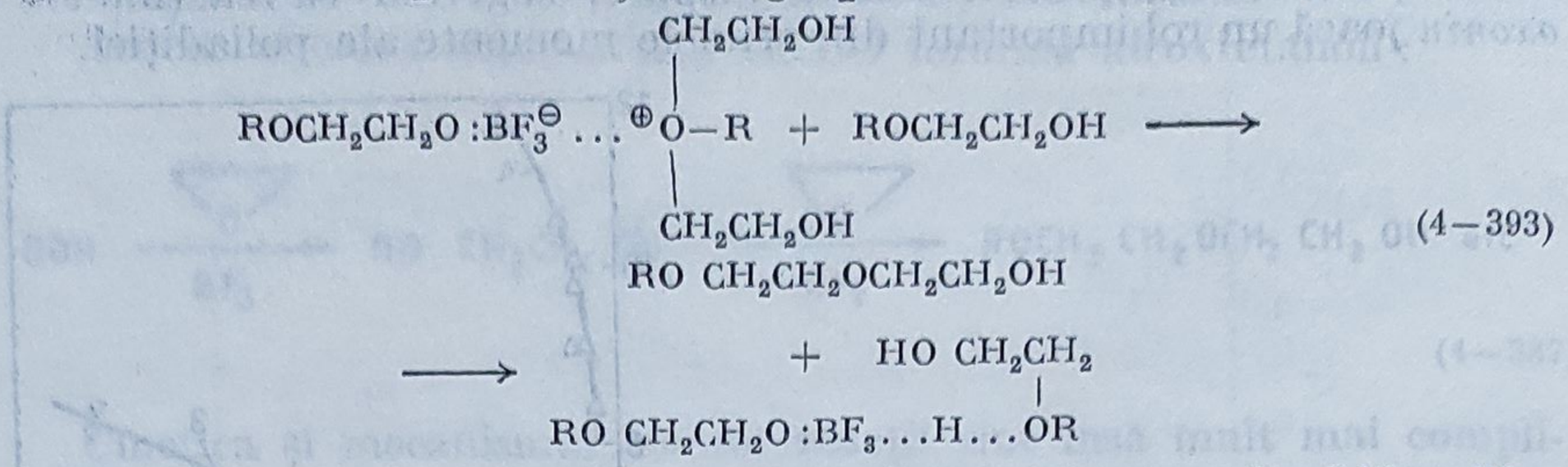
Fig. 59. — Viteza de reacție a etilenoxidului cu o serie de alcooli:
1. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
2. $CH_3CH_2O\ CH_2CH_2OH$
3. $CH_3CH_2O\ CH_2CH_2CH_2O\ CH_2CH_2OH$
4. $HO(CH_2CH_2O)_n - H$, $n \sim 13$.

Eastham și col. [620] au propus următoarea schemă de reacții, în care grupele eterice sînt implicate într-un complex ternar (ec. (4—391)), similar grupelor hidroxilice (ec. (4—392)):



Diferența esențială dintre cele două procese prezentate mai sus constă în faptul că reacția grupelor alcoolice conduce la un ion oxoniu secundar nestabil (4—392)—deci și la refacerea catalizatorului — în timp ce

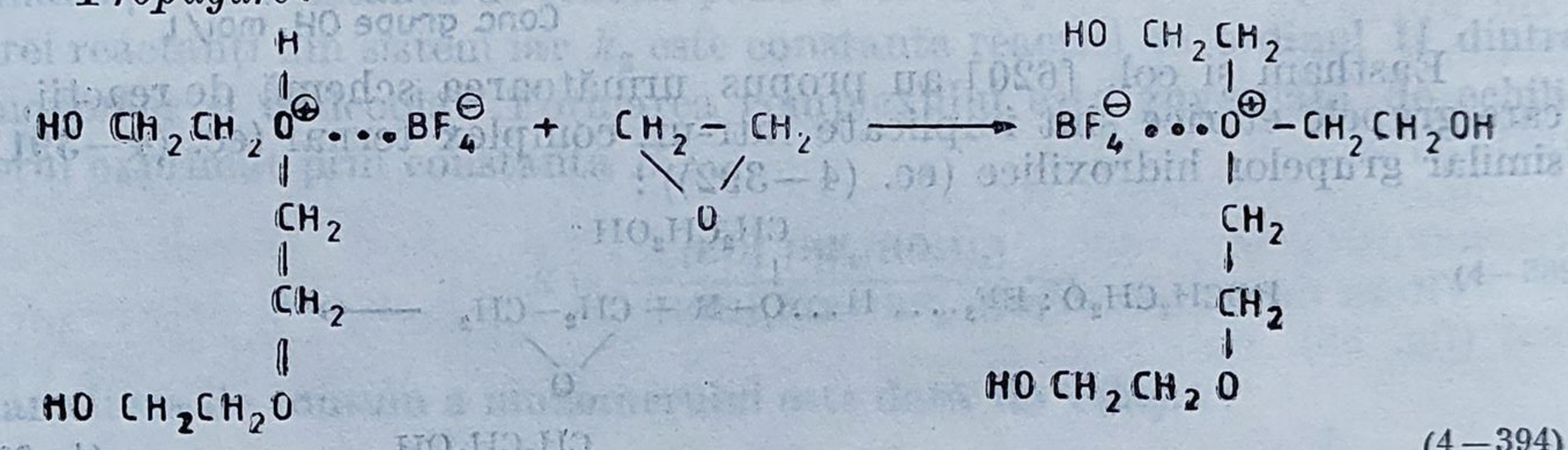
grupele eterice formează un ion oxoniu terţiar stabil (4—391), care regenerează catalizatorul prin reacţia cu grupele hidroxilice din alcool :



(4—393)

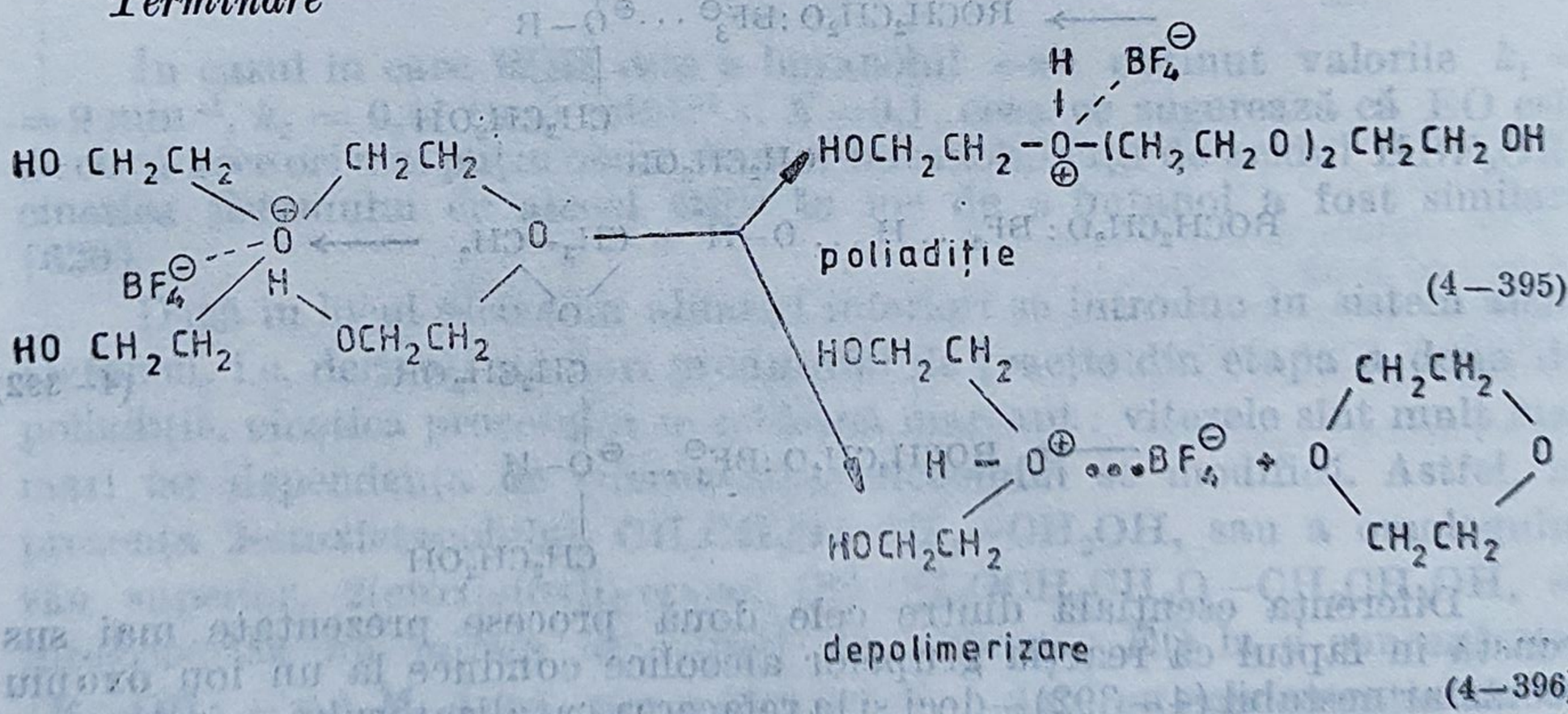
Dependenţa vitezei de reacţie de concentraţia grupelor hidroxilice poate fi calitativ explicată în termenii regenerării speciei active de iniţiere (catalizator), dar corelaţia nu este simplă, ea implicînd doi termeni : unul linear faţă de concentraţia grupelor —OH şi o constantă ce oglindeşte influenţa mărimii masei moleculare a alcoolului (glicolului). Eastham şi col. [620] propun în acest sens ca relaţiile de terminare să fie de asemenea considerate ca fiind compuse din una de întrerupere intermoleculară (sau externă), corespunzătoare interacţiunii ionului oxoniu cu orice grupă hidroxilică din sistem, şi o reacţie de terminare intramoleculară (sau internă) ce priveşte doar interacţiunile macroionului oxoniu cu grupele hidroxilice terminale proprii. Întreruperile intramoleculare pot constitui fie o treaptă suplimentară de poliadiţie (cf. ec. (4—395)) fie o depolimerizare (cf. ec. (4—396)), funcţie de natura grupei ce se desprinde din ionul oxoniu ternar :

Propagare :



(4—394)

Terminare

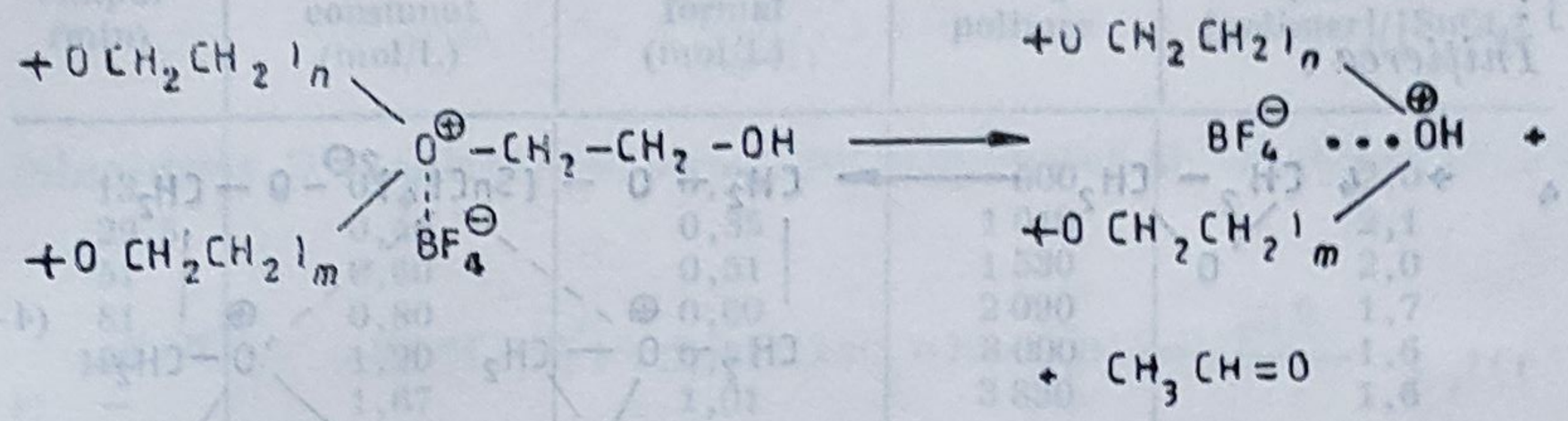


(4—395)

(4—396)

Deoarece la mase moleculare mici atît grupele hidroxilice cît și cele eterice au concentrații sensibil egale, ambele procese sînt posibile, dar pe măsură ce masa crește, scade probabilitatea reacțiilor intramoleculare.

Acetaldehida poate apărea în sistem fie printr-o rearanjare a EO sau prin depolimerizare :



(4—397)

Dacă la echilibru se presupune că ordinul reacției de poliadiție este zero față de EO, că terminarea are loc majoritar prin reacții intermoleculare și că inițiatorul este ionul oxoniu, $-O^{\oplus}-$, notînd cu D dioxanul, iar
|
cu [OH] concentrația grupelor hidroxil, se poate scrie :

$$d[D]/dt = K_3[O^{\oplus}] \qquad (4-398)$$

și :

$$-d[EO]/dt = -d[O^{\oplus}]/dt = K_4[O^{\oplus}][OH] \qquad (4-399)$$

iar în condiții staționare :

$$2\ d[D]/dt = -\ d[EO]/dt. \qquad (4-400)$$

Urmează că la echilibru $[OH]_e = 2K_3/K_4$.

În consecință, dacă se adaugă POEG într-un sistem (BF_3 + EO), în care relația (4—400) este adevărată, nu are loc nici depolimerizarea POEG și nici poliadiția EO. La valori $[OH] > [OH]_e$, EO se încatenează (poliadiție) iar la concentrații $[OH] < [OH]_e$ polimerul se descompune complet în dioxan (depolimerizare).

Dacă se consideră și reacțiile de terminare intramoleculare, a căror viteză trebuie să scadă o dată cu creșterea lanțului de polimer, urmează că :

$$-d[O^{\oplus}]/dt = K_5[O^{\oplus}]/\overline{M}_n \qquad (4-401)$$

iar ecuația vitezei procesului total de terminare devine :

$$-d[O^{+}]/dt = (K_4[OH] + K_5/\overline{M}_n)/[O^{+}] \qquad (4-402)$$

și va fi egală cu cea de dispariție a epoxidului din sistem. La echilibru masa moleculară va fi :

$$[M_n]_e = K_5/(2K_3 - K_4[OH]). \qquad (4-403)$$

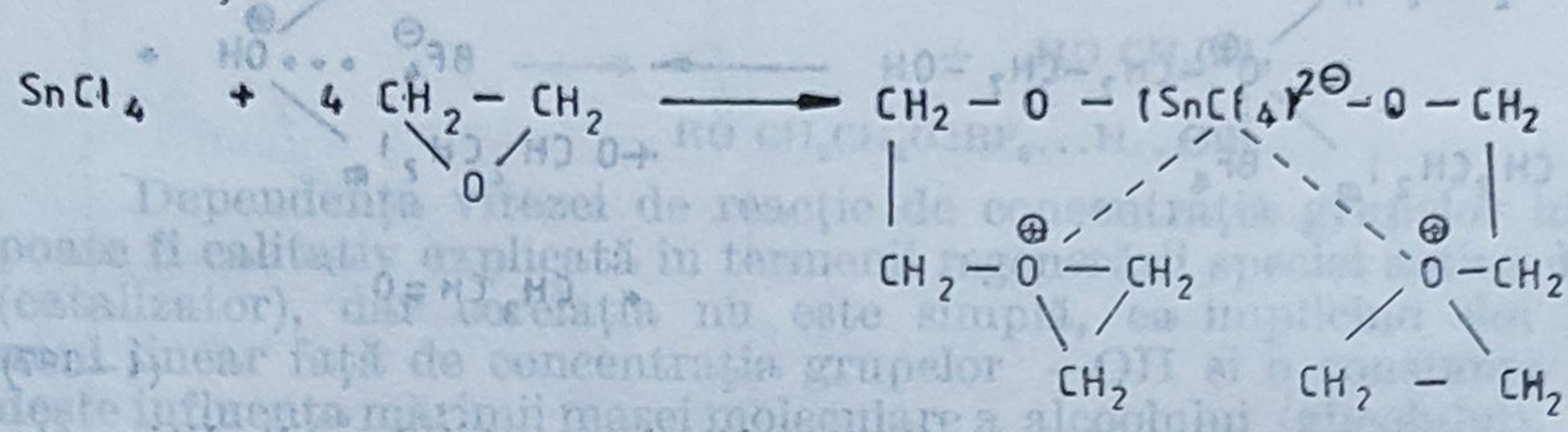
În conformitate cu ecuația (4—403), crescînd concentrația grupelor hidroxilice de la 0,03 M la 0,6 M, masa moleculară crește de la 500 la 1000, fapt dovedit experimental.

Poliadiția epoxizilor în prezența $SnCl_4$ a fost realizată prima dată de Staudinger și Lohmann [586] și reinvestigată de Worsfold și Eastham [615, 621] respectiv Colclough și col. [622]. Și în acest caz viteza de consumare a EO a fost mai mare decît cea de formare a polimerului

(tabela 70), dioxanul fiind produsul secundar majoritar (la poliadiția stirenoxidului cu $SnCl_4$ s-au identificat în sistem și dimeri [622, 623]) care asigură încheierea bilanțului reacției.

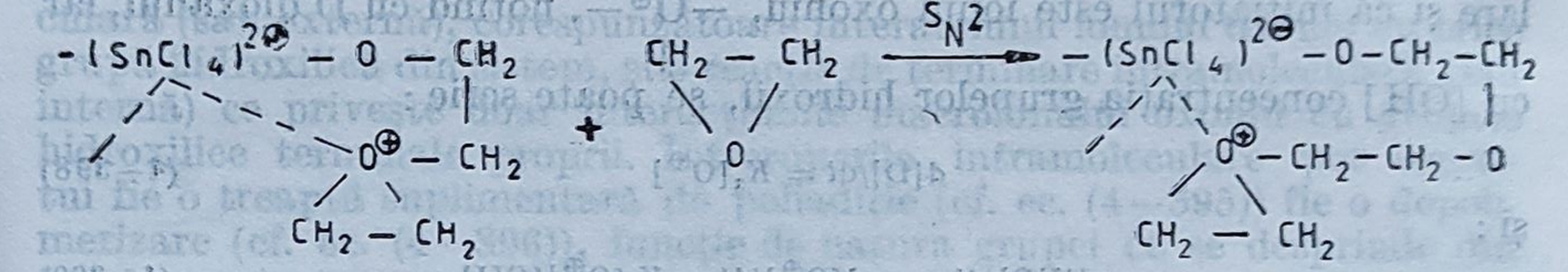
Eastham [613] a propus următorul mecanism ce implică formarea unui ion oxoniu dublu intramolecular sugerat anterior de Meerwein [618]:

Inițierea:



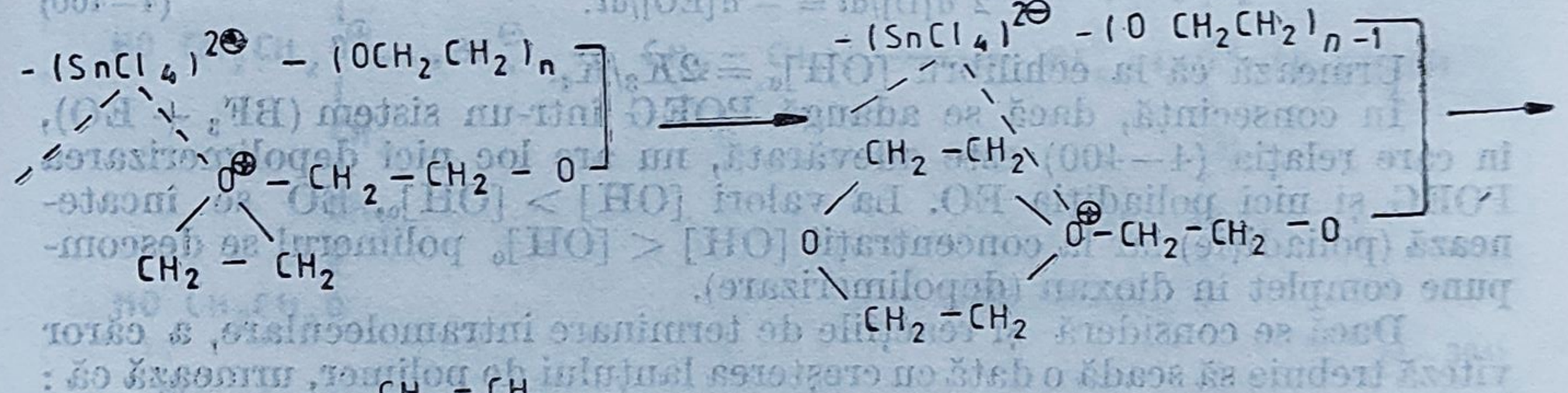
(4—404)

Creșterea:



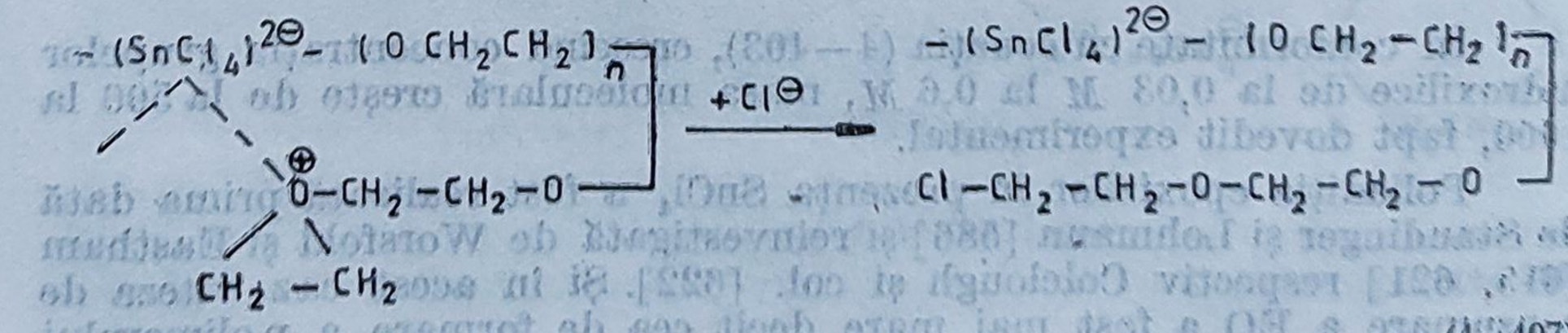
(4—405)

Depolimerizarea:



(4—406)

Terminarea:



(4—407)

Ultima etapă presupune și distrugerea inițiatorului cu apariția ionilor $Cl^{\ominus}$.

Tabela 70

Poliadiția EO inițiată de $SnCl_4$ în 1,2-dicloretan la 20°C; $[EO]_0 = 2$ mol/L, $[SnCl_4]_0 = 0{,}0072$ mol/L [621]

Timpul (min)	EO consumat (mol/L)	Polimer format (mol/L)	$\overline{M}_n$ polimer	Raport molar [polimer]/[$SnCl_4$]
13	0,20	0,20	600	2,0
29,5	0,40	0,35	1 010	2,1
51	0,60	0,51	1 530	2,0
81	0,80	0,60	2 090	1,7
190	1,20	0,81	3 000	1,6
—	1,67	1,01	3 830	1,6

Experimental, cel puțin în prima parte a reacțiilor, pentru fiecare moleculă de inițiator revin două molecule de poliepoxid, în conformitate cu ecuațiile (4—404) și (4—405) (vezi și tabela 70).

Masele moleculare ale poliepoxizilor formați în sistemul EO—$SnCl_4$, spre deosebire de inițierea cu BF_3, ating valori pînă la 20 000 daltoni [613], iar cele de ordinul miilor se obțin și în sistemele cu $SnCl_5$ sau $FeCl_3$ [624].

Alți acizi Lewis, de genul $AlCl_3$, $TiCl_3$, $TiCl_4$ sau $GeCl_4$ s-au dovedit inactivi, prin viteza înaltă de distrugere a sistemului catalitic în reacția de alcoxidare [613]:

$$AlCl_3 + 3\,CH_2(O)CH_2 \longrightarrow Al(O\,CH_2CH_2Cl)_3 \qquad (4-408)$$

Recent Taganov și col. [625] au propus o schemă de reacții pentru poliadiția epoxizilor care, funcție de concentrația de monomer, conduc fie la oligomeri cu grupe funcționale reactive, fie la produși ciclici (dioxan, tetraoxan etc. sau derivații lor substituiți). Prin simulare matematică s-a stabilit că formarea oligomerilor este favorizată la o concentrație minim posibilă de monomer, acesta fiind continuu alimentat în sistem pe măsură ce se consumă. Schema cinetică este următoarea:

1. *Inițierea:*

$$MeX_n + CH_2(O)CH-Y \xrightarrow{K_1} MeX_n-\overset{\ominus}{O}-CH_2-\overset{\oplus}{C}HY \qquad (4-409)$$

(I) (II$_1$)

2. *Creșterea* (propagarea):

$$X_nMe-\overset{\ominus}{O}-CH_2-CHY + OCH_2-CHY \xrightarrow{K_p} \overset{\oplus}{O}-CH_2 + CH_2(O)CH-CHY \qquad (4-410)$$

(II$_1$) (II$_{1+2}$)

$$\xrightarrow{K_p} (II_{1+3})$$

3. *Ciclizarea:*

$$(II_{i+1}) \xrightarrow{K_c} \left[\begin{array}{l} -(OCH_2-CHY)_i- \\ \\ -OCH_2-CHY- \end{array}\right] + MeX_n \qquad (4-411)$$

$$(III_{i+1})$$

4. *Transferul de catenă* (cu formarea legăturii C=C terminale):

$$(II_i) \xrightarrow{K_{tr}} H+OCH_2-CHY+_{i-1}O-CY=CH_2 + MeX_n \qquad (4-412)$$

$$(IV_i)$$

5. *Transferul de catenă* (cu formarea oligomerilor diolici):

$$(II_i) + HOH \xrightarrow{K_h} H+OCH_2-CHY+_iOH + MeX_n \qquad (4-413)$$

$$(V_i)$$

6. *Adiția* macrocationilor crescători la produse de reacție monohidroxilice (oligomeri):

$$(II_i) + (IV_j) \xrightarrow{K_a} (IV_{i+j}) + MeX_n \qquad (4-414)$$

7. *Adiția* macrocationilor crescători la produse de reacție glicolice (oligomeri):

$$(II_i) + (V_j) \xrightarrow{2K_a} (V_{i+j}) + MeX_n \qquad (4-415)$$

8. *Dezactivarea* catenei crescătoare:

$$(II_i) \xrightarrow{K_d} MeX_{n-1}(-OCH_2CHY)_i - X \qquad (4-416)$$

$$(VI_1)$$

Constantele de viteză pentru reacțiile de ciclizare depind de treapta de poliadiție, i.e. $K_{c1} = 0$, $K_{ci,i\neq 4} = K_c$, $K_{c4} > K_c$. În conformitate cu această schemă iau naștere cinci tipuri de specii macromoleculare: macrocationi crescători, R_i^*, macrodioli, D_i, macrocicluri, C_i, macromolecule inerte, G_i, cu grupe finale —OH sau $\begin{array}{c}|\ \ |\\ C=C\\ |\ \ |\end{array}$, și produse macromoleculare de tipul (VI_i) formate prin dezactivarea catenelor, F_i. Presupunînd o inițiere instantanee, autorii au propus următorul set de ecuații

diferenţiale :

$$\frac{\partial R_i^*}{\partial t} = K_p[M]([R_{i-1}^*] - [R_i^*]) - (K_h[A] + K_{tr} + K_{ag} +$$

$$+ 2K_{ah} + K_{ct} + K_d)[R_i^*] + \delta_{i1}\{K([A] + K_{tr} +$$

$$+ K_{ag} + 2K_{ah} + K_c)\,C - K_c[R_i^*] + (K_{c4} - K_c)[R_4^*] - K_c[R_i^*]\} \tag{4-417}$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = K_h[A]\,[R_i^*] - 2K_a C\,[D_i] + 2K_a \sum_{j=1}^{i-1} [D_j][R_{i-j}^*] \tag{4-418}$$

$$\frac{\partial G_i}{\partial t} = K_{tr}\,[R_i^*] - K_a C[G_i] + K_a \sum_{j=1}^{i-1} [G_j][R_{i-j}^*] \tag{4-419}$$

$$\frac{\partial C_{i+1}}{\partial t} = K_{c\,i-1}[R_{i+1}^*] \tag{4-420}$$

$$\frac{\partial F_i}{\partial t} = K_d[R_{i+1}^*] \tag{4-421}$$

unde $i = 1, 2, 3 \ldots$; $[M]$—concentraţia monomerului ; $[A]$—concentraţia derivaţilor hidroxilici cu greutate moleculară mică ; $C = \sum_{i=1}^{\infty} [R_i^*]$ — concentraţia centrilor activi ; $h = \sum_{i=1}^{\infty} [D_i]$ — concentraţia macrodiolilor ; $g = \sum_{i=1}^{\infty} [G_i]$ — concentraţia macromoleculelor cu grupe finale $\begin{array}{c|}\hline\\\hline\end{array}\!\!\mathrm{C{=}C}\!\!\begin{array}{c|}\hline\\\hline\end{array}$, iar δ_{i1} reprezintă simbolul Kronecker (i.e. $\delta_{i1} = 1$ pentru $i = 1$ şi $\delta_{i1} = 0$ pentru $i \neq 1$).

Prin integrare se poate determina concentraţia de monomer la un moment dat cu relaţia :

$$[M] = [M]_0 - \int_0^t \{K_p[M] + K_h[A] + K_{tr} + 2K_a h +$$

$$+ K_c(1 - N_i - N_4) + K_{c4}N_4\}\,C_0 e^{-Kt}\,dt \tag{4-422}$$

unde N_i reprezintă fracţia macrocationilor crescători iar $[M]_0$ şi C_0 sînt concentraţiile iniţiale de monomer şi respectiv de centri activi.

Pentru poliadiţia simulată în masă ($[M]_0 = 10$ mol/L) constantele de viteză calculate se află în rapoartele $K_h/K_p = 3$, $K_a/K_p = 1$, $K_c/K_p = 0{,}15$ mol/L, $K_{tr}/K_p = 0{,}15$ mol/L, $K_d/K_p = 0{,}01$ mol/L şi $K_c/K_{c4} = 50$.

Variaţia diferitelor specii moleculare (oligomeri) cu conversia monomerului într-un sistem închis la rapoarte iniţiale $[A]_0/C_0$ diferite (i.e. cantităţi iniţiale variabile de grupe —OH) este prezentată în figura 60.

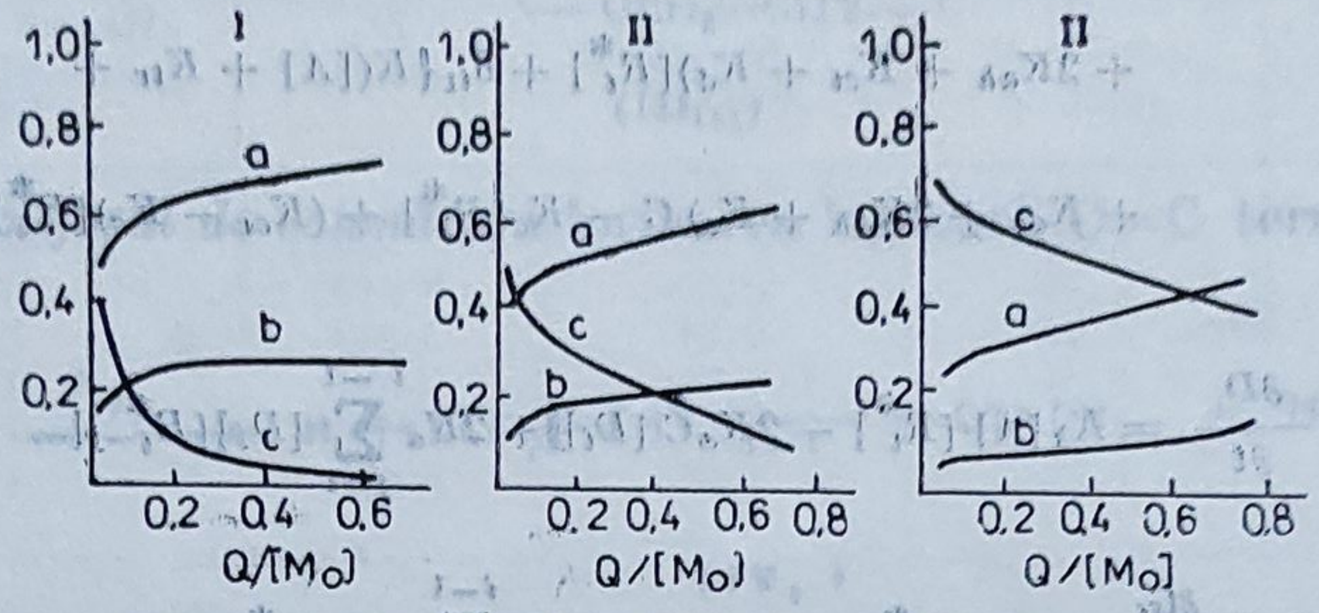


Fig. 60. — Variaţia compoziţiei amestecului de reacţie cu conversia monomerului, $(Q/[M]_0)_{max} = 1$, la poliadiţia epoxizilor 1,2 în sistem închis: a — oligomeri nefuncţionali; b — oligomeri monofuncţionali; c — oligomeri difuncţionali. Condiţii de reacţie: $[M]_0 = 10$ mol/L; $[C]_0 = 0{,}01$ mol/L; $[A]_0/C_0 = 0{,}5$ (I); 10 (II) şi 50 (III) [625].

Autorii au derivat de asemenea şi ecuaţia care indică valoarea optimă pentru concentraţia monomerului în vederea formării derivaţilor ciclici (tetrameri):

$$[M]_{opt.} = \frac{3\{K_h[A] + K_{tr} + K_a(g + 2h) + K_{c_4}\}}{K_p\left\{\sqrt{4 + \frac{3(K_{c_4} - K_c)}{K_h[A] + K_{tr} + K_a(g + 2h) + K_c}} - 1\right\}} \quad (4-423)$$

Valorile calculate au constituit baza dirijării rezultatelor experimentale pentru poliadiţia cationică a epoxizilor 1,2.

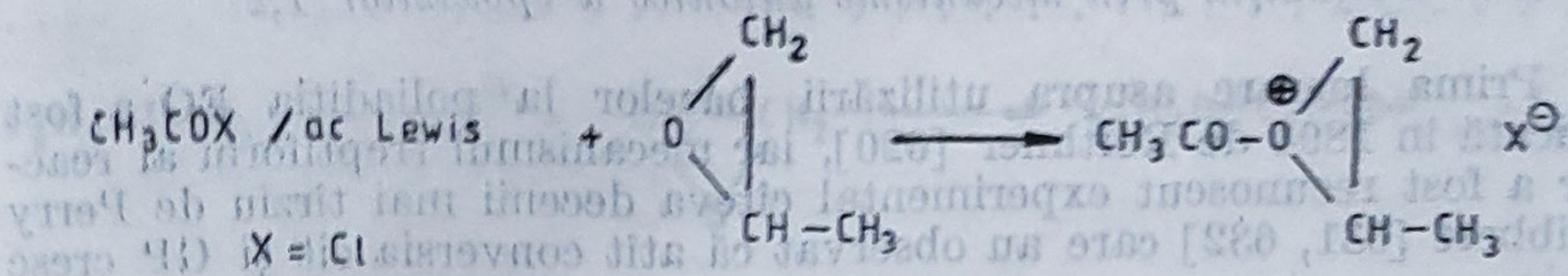
Sistemele de iniţiere cationice acid Lewis-cloruri acide permit obţinerea doar a oligomerilor inferiori ai epoxizilor 1,2. Viteza reacţiilor de poliadiţie creşte o dată cu concentraţia iniţiatorului dar este invers proporţională cu a monomerului. Sakai şi col. [626] au explicat rezultatele obţinute la poliadiţia propilenoxidului la 25°C cu sistemul $SnCl_4$—CH_3COCl prin coordinarea a 2 moli de $SnCl_4$ cu 1 mol de epoxid şi atacul atomului de carbon din poziţia α a ionului oxoniu printr-o reacţie S_{N^2} pentru a forma telomerii CH_3CO–(–O—CH_2—CH–)$_n$–Cl (CH$_3$) şi un ion acil. De asemenea, proporţionalitatea dintre raportul *complex monomeric activat/dimer* şi raportul CH_3COCl/*monomer* au sugerat un mecanism S_{N^2} şi pentru reacţia de propagare.

Telomerii cu $n = 2$ se formează în sistemele CH_3COCl şi H_2SO_4, $AlCl_3$, $CdCl_2$, $MgCl_2$, KCl, NaCl, Cu_2Cl_2 sau Pd_2Cl_2 în timp ce sistemele $CH_3COCl/FeCl_3$ sau $TiCl_3$, $SnCl_4$ sau $SbCl_5$ conduc şi la trimeri [627].

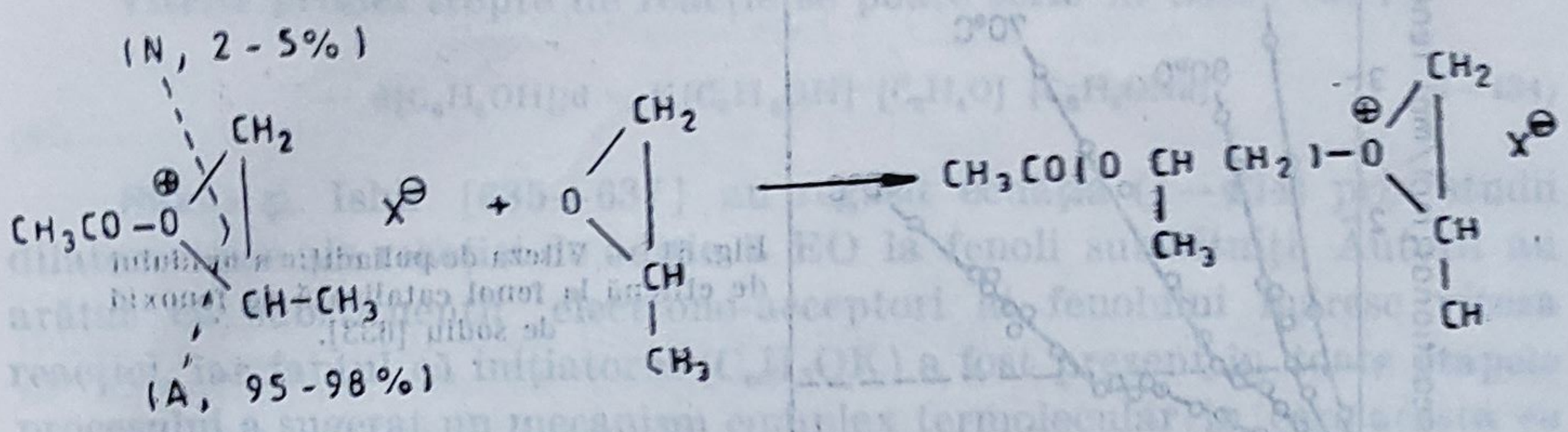
Producerea acestor oligomeri a fost explicată de Saegusa şi col. prin deschiderea anormală a ciclului oxiranic în treapta de iniţiere (A,

ec. (4–425)) și terminarea preponderent normală (N, ec. (4—427)) a reacțiilor [628]:

In ierea :

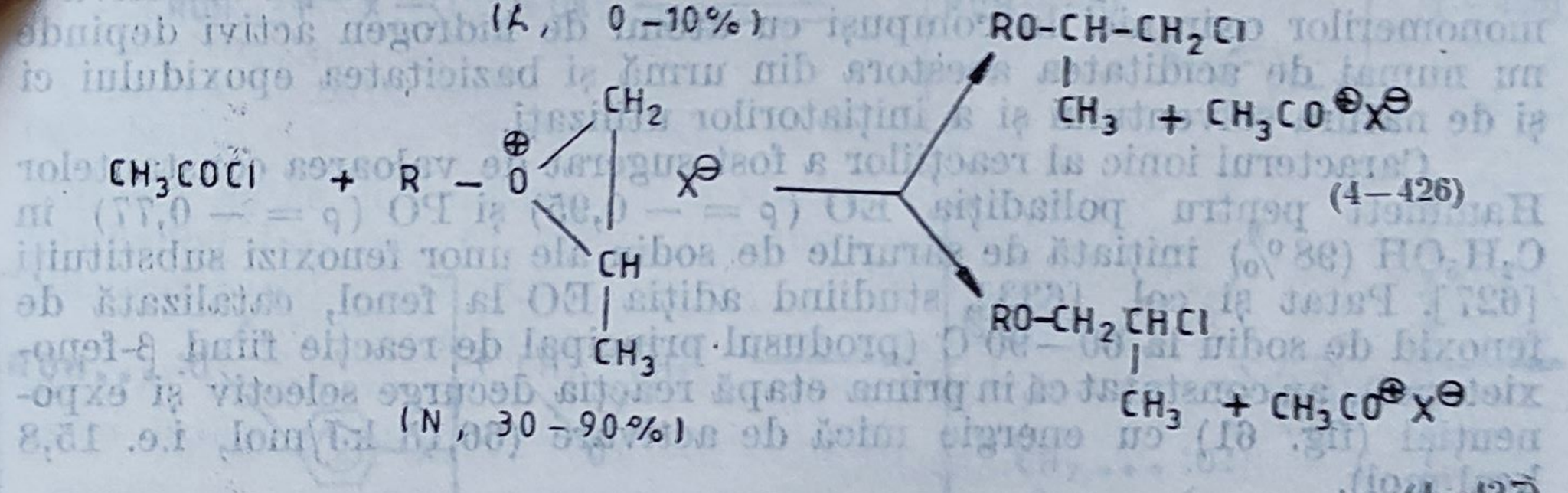


(4—424)



(4—425)

Termi nare sau transfer :

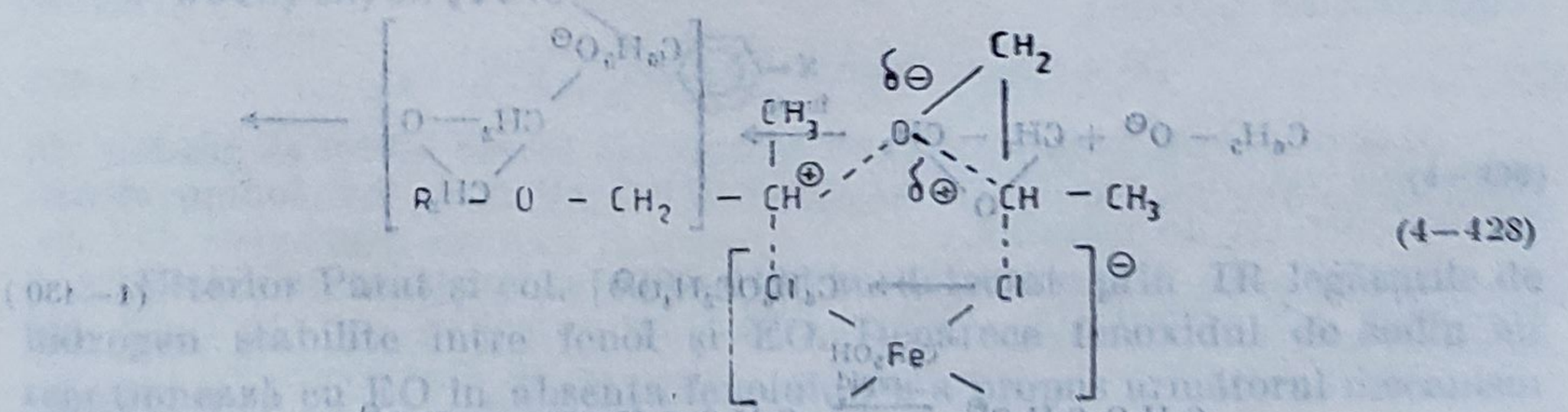


(4—426)

(4—427)

unde $R = CH_3CO(C_3H_6O)_{\overline{n}}$ iar $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$.

Plesch [629] consideră că treapta de propagare în aceste cazuri nu decurge printr-un mecanism cationic „liber", avînd loc și o coordinare la inițiatorul activat :



(4—428)

Caractere parţial-cationice au şi sistemele de coordinare AlR_3—H_2O şi $ZnCl_2$—H_2O (vide infra).

B.2. *Poliadiţia prin mecanisme anionice a epoxizilor 1,2*

Prima lucrare asupra utilizării bazelor la poliadiţia EO a fost publicată în 1894 de Roithner [620], iar mecanismul treptiform al reacţiilor a fost recunoscut experimental cîteva decenii mai tîrziu de Perry şi Hibbert [631, 632] care au observat că atît conversia cît şi GP cresc

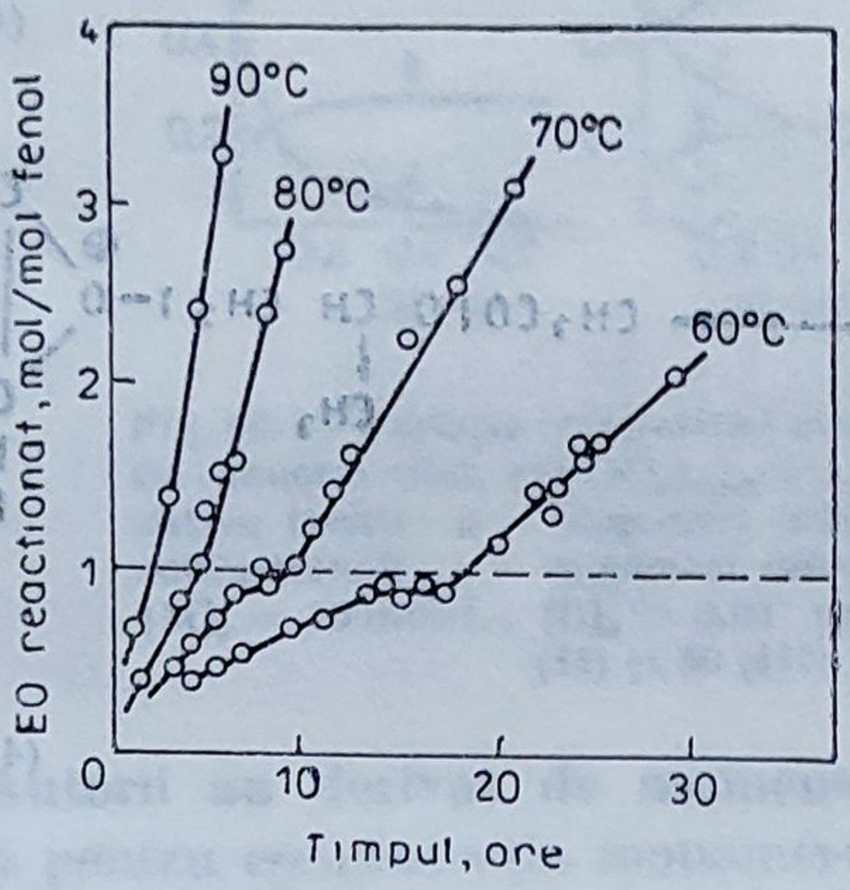


Fig. 61. — Viteza de poliadiţie a oxidului de etilenă la fenol catalizată de fenoxid de sodiu [633].

o dată cu avansarea procesului. Ulterior s-a dovedit că adiţia succesivă a monomerilor oxiranici la compuşi cu atomi de hidrogen activi depinde nu numai de aciditatea acestora din urmă şi bazicitatea epoxidului ci şi de natura solventului şi a iniţiatorilor utilizaţi.

Caracterul ionic al reacţiilor a fost sugerat de valoarea constantelor Hammett pentru poliadiţia EO ($\rho = -0{,}95$) şi PO ($\rho = -0{,}77$) în C_2H_5OH (98 %) iniţiată de sărurile de sodiu ale unor fenoxizi substituiţi [627]. Patat şi col. [633], studiind adiţia EO la fenol, catalizată de fenoxid de sodiu la 60—90°C (produsul principal de reacţie fiind β-fenoxietanol), au constatat că în prima etapă reacţia decurge selectiv şi exponenţial (fig. 61) cu energie mică de activare (66,15 kJ/mol, i.e. 15,8 kcal/mol).

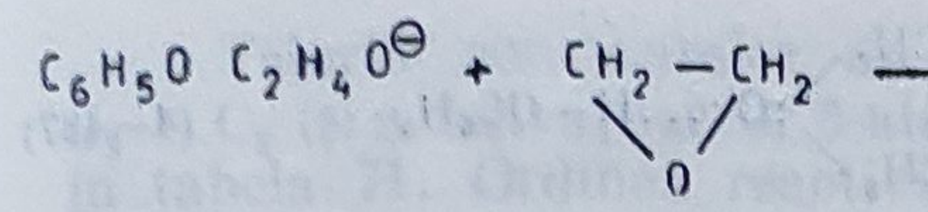
Pe baza acestor observaţii autorii au propus mecanismul ionic (ec. (4—429) ÷ (4—433)), completat ulterior de Lowe şi Weibull [634] prin participarea unei noi molecule de fenol în treapta determinantă de viteză (ec. (4—430)):

$$C_6H_5ONa \rightleftharpoons C_6H_5O^{\ominus} + Na^{\oplus} \qquad (4-429)$$

$$C_6H_5-O^{\ominus} + CH_2-CH_2 \xrightarrow{\text{încet}} \left[C_6H_5O^{\ominus} \cdots CH_2-CH_2-O \right] \longrightarrow$$

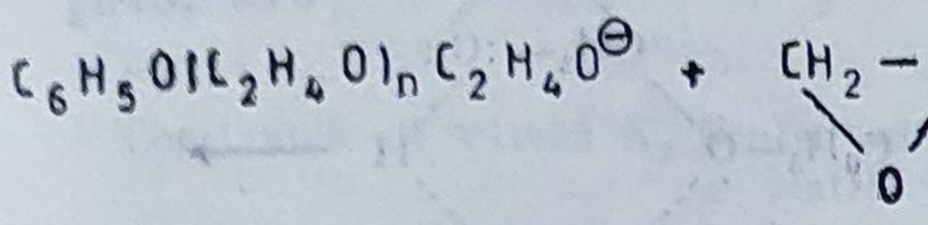
$$\longrightarrow C_6H_5OC_2H_4O^{\ominus} \qquad (4-430)$$

$$C_6H_5O\,C_2H_4O^{\ominus} \underset{\text{rapid}}{\overset{C_6H_5OH}{\rightleftharpoons}} C_6H_5O\,C_2H_4OH + C_6H_5O^{\ominus} \qquad (4-431)$$



(4—432)

. . . . . .

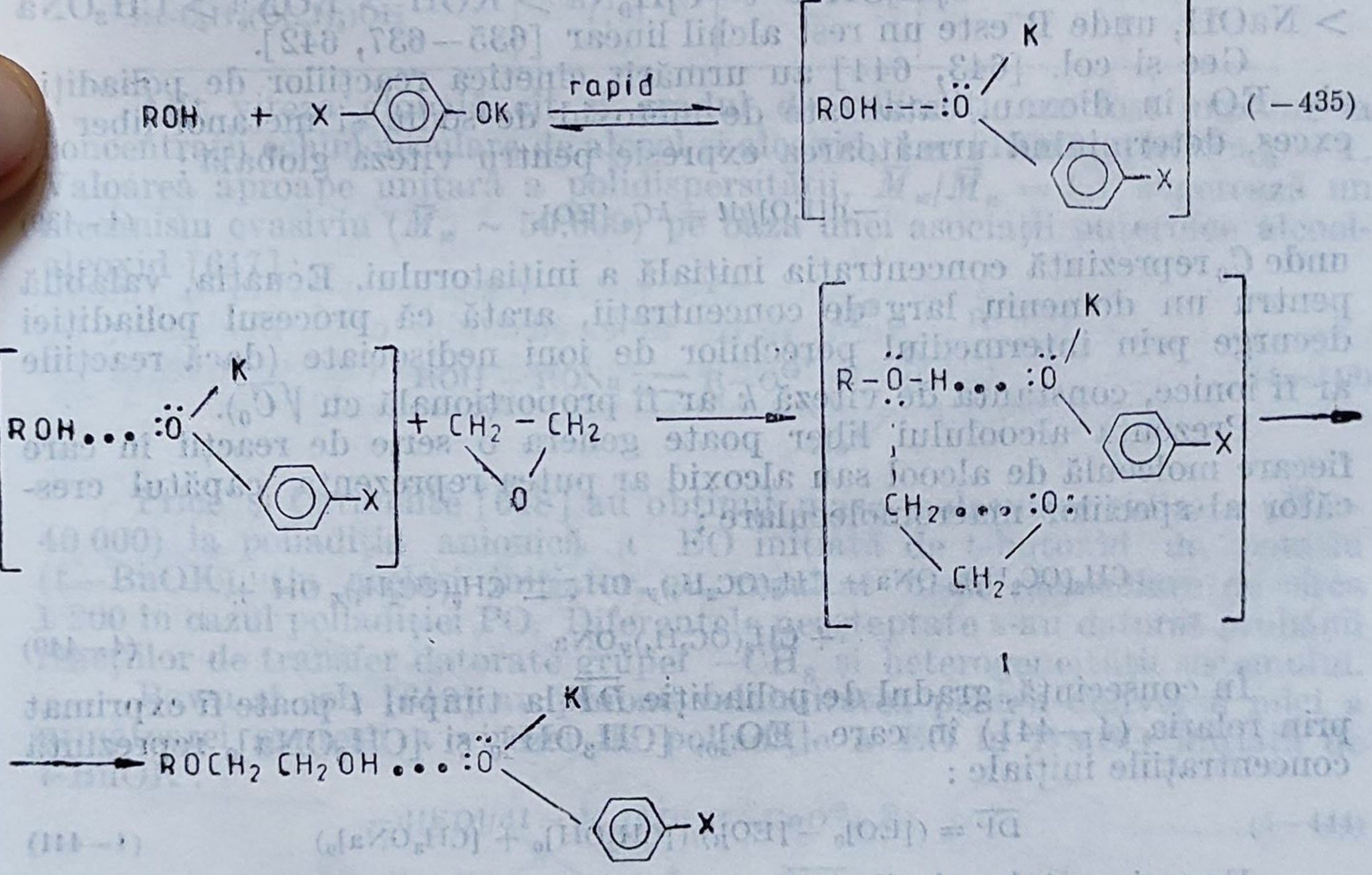


(4—433)

Viteza primei trepte de reacție se poate scrie în acest caz :

$$-\,d[C_6H_5OH]/d = K[C_6H_5OH]\ [C_2H_4O]\ [C_6H_5ONa]. \qquad (4—434)$$

Sakai și Ishii [635—637] au regăsit ecuația (4—434) prin studii dilatometrice ale reacției de adiție a EO la fenoli substituiți. Autorii au arătat că substituenții electrono-acceptori ai fenolului măresc viteza reacției, iar faptul că inițiatorul (C_6H_5OK) a fost prezent în toate etapele procesului a sugerat un mecanism complex termolecular în care acesta se comportă ca o specie nedisociată sau o pereche de ioni :

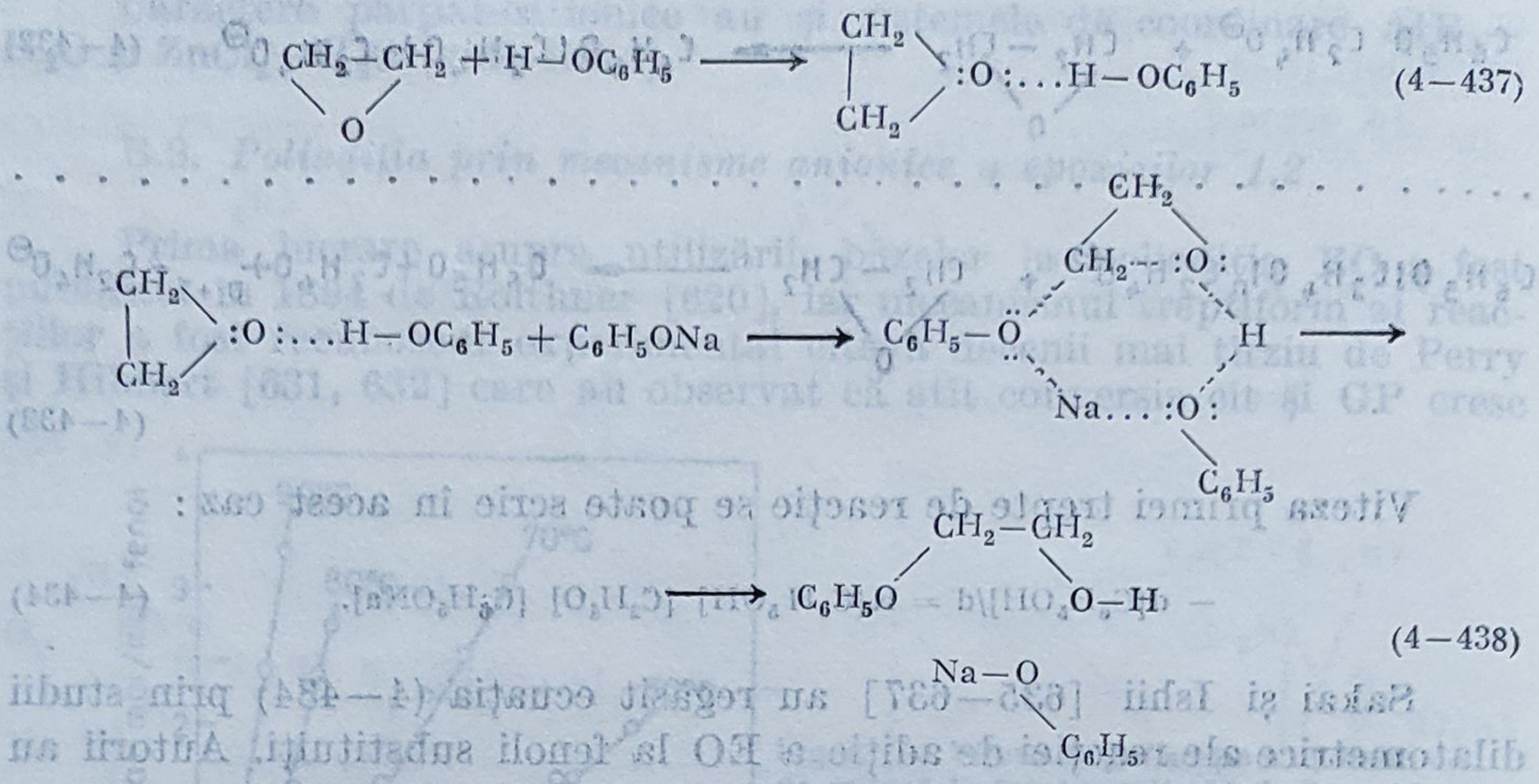


(—435)

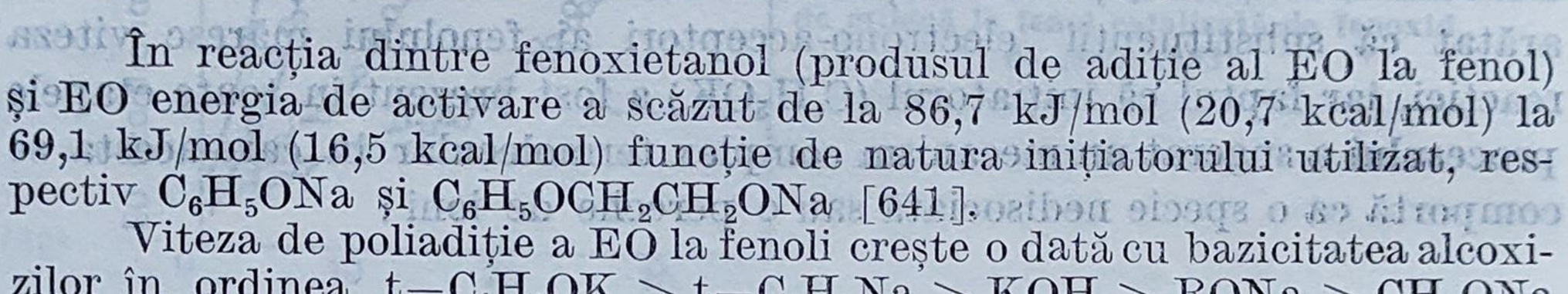
(4—436)

Ulterior Patat și col. [638—640] au detectat prin IR legăturile de hidrogen stabilite între fenol și EO. Deoarece fenoxidul de sodiu nu reacționează cu EO în absența fenolului, s-a propus următorul mecanism

termolecular :



(4—437)



(4—438)

În reacția dintre fenoxietanol (produsul de adiție al EO la fenol) și EO energia de activare a scăzut de la 86,7 kJ/mol (20,7 kcal/mol) la 69,1 kJ/mol (16,5 kcal/mol) funcție de natura inițiatorului utilizat, respectiv C_6H_5ONa și $C_6H_5OCH_2CH_2ONa$ [641].

Viteza de poliadiție a EO la fenoli crește o dată cu bazicitatea alcoxizilor în ordinea $t-C_4H_9OK > t-C_4H_9Na > KOH > RONa > CH_3ONa > NaOH$, unde R este un rest alchil linear [635—637, 642].

Gee și col. [643, 644] au urmărit cinetica reacțiilor de poliadiție ale EO în dioxan, catalizate de metoxid de sodiu și metanol liber în exces, determinînd următoarea expresie pentru viteza globală :

$$-d[EO]/dt = kC_0\,[EO], \qquad (4—439)$$

unde C_0 reprezintă concentrația inițială a inițiatorului. Ecuația, valabilă pentru un domeniu larg de concentrații, arată că procesul poliadiției decurge prin intermediul perechilor de ioni nedisociate (dacă reacțiile ar fi ionice, constanta de viteză k ar fi proporțională cu $\sqrt{C_0}$).

Prezența alcoolului liber poate genera o serie de reacții în care fiecare moleculă de alcool sau alcoxid ar putea reprezenta capătul crescător al speciilor macromoleculare :

$$CH_3(OC_2H_4)_x\,ONa + CH_3(OC_2H_4)_y\,OH \rightleftharpoons CH_3(OC_2H_4)_x\,OH + \\ + CH_3(OC_2H_4)_yONa \qquad (4—440)$$

În consecință, gradul de poliadiție $\overline{DP}$ la timpul t poate fi exprimat prin relația (4—441) în care $[EO]_0$, $[CH_3OH]_0$ și $[CH_3ONa]_0$ reprezintă concentrațiile inițiale :

$$\overline{DP} = ([EO]_0 - [EO]_t)/([CH_3OH]_0 + [CH_3ONa]_0) \qquad (4—441)$$

Experimental, valorile $\overline{DP}$ au aproximat foarte apropiat gradele de poliadiție teoretice [643], dar expresia $d[EO]/dt$ nu a fost independentă de concentrația de metanol.

Ținînd cont de mecanismul termolecular al reacțiilor de poliadiție a epoxizilor 1,2, ecuația (4—439) se scrie mai corect :

$$-d[EO]/dt = K_3\,C_0\,[EO]\,[ROH]_0. \qquad (4—442)$$

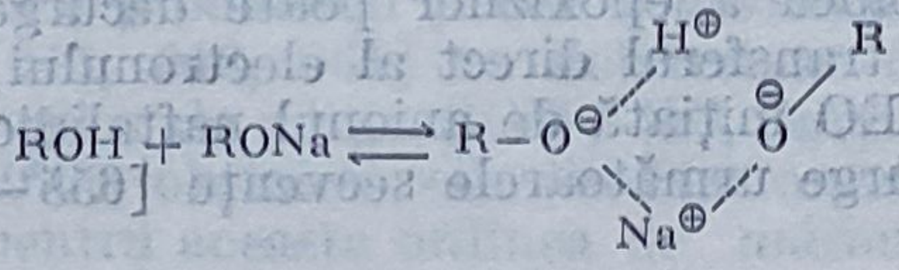
Valorile constantelor de viteză K_3, obținute în reacția alcoolilor $C_3 \div C_8$ (și a derivaților lor β-alcoxietanolici) cu EO și PO, sînt prezentate în tabela 71. Ordinea reactivității alcoolilor a fost primar > secundar, dar derivații β-alcoxietanolici au prezentat practic aceeași activitate [645, 646].

Tabela 71

Constantele de viteză K_3 pentru adiția EO și PO la diferiți alcooli în prezența a 1 % NaOH catalizator [645, 646]

Alcoolul și derivatul β-alcoxietanolic	Adiția la EO		Adiția la PO	
	K_3(40°C) kg/mol·min	E_a kJ/mol	K_3(55°C) kg/mol·min	E_a kJ/mol
n-C_3H_7OH	3,89	59,03	0,385	64,5
izo-C_3H_7OH	2,76	59,03	0,124	61,5
n-C_4H_9OH	3,72	58,6	0,373	59,5
izo-C_4H_9OH	3,43	58,6	0,288	50,7
sec-C_4H_9OH	2,00	59,0	—	—
n-$C_8H_{17}OH$	3,72	58,6	—	—
2-etilhexil alcool	1,70	—	—	—
2-$C_8H_{17}OH$	0,77	—	—	—
n-$C_3H_7(O\ C_2H_4)OH$	1,93	—	—	—
izo-$C_3H_7(OC_2H_4)OH$	1,81	—	—	—
n-$C_4H_9(OC_2H_4)OH$	1,98	—	—	—
izo-$C_4H_9(OC_2H_4)OH$	1,88	—	—	—
sec-$C_4H_9(OC_2H_4)OH$	1,91	—	—	—

Atît viteza globală cît și gradul de poliadiție au fost maxime la concentrații echimoleculare de alcool și alcoxid, i.e. $[ROH]_0/[RONa]_0 = 1$. Valoarea aproape unitară a polidispersității, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}1$ sugerează un mecanism cvasiviu ($\overline{M}_w \sim 50.000$) pe baza unei asociații puternice alcool-alcoxid [647]:



(4—443)

Price și Carmelite [648] au obținut mase moleculare ridicate ($\overline{M} > 40\,000$) la poliadiția anionică a EO inițiată de t-butoxid de potasiu (t—BuOK). Cu același inițiator, au rezultat mase moleculare de circa 1 200 în cazul poliadiției PO. Diferențele neașteptate s-au datorat probabil reacțiilor de transfer datorate grupei $-CH_3$ și heterogeneității sistemului.

Bawn și col. [649] au probat valabilitatea pentru conversii mici a următoarei expresii a vitezei de poliadiție a EO în DMSO inițiată de t-BuOK:

$$-d[EO]/dt = K_p[EO]\ [t-BuO^{\ominus}K^{\oplus}] \qquad (4-444)$$

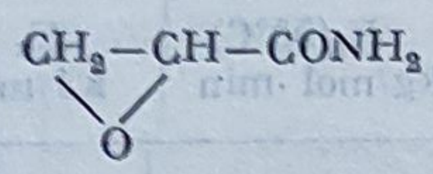
cu valorile $K_p = 0{,}1$ L/mol·sec, $\Delta H_p^{+} = 26{,}8$ kJ/mol și $\Delta S_p^{+} = 171{,}6$ kJ/mol·grad la 25°C. La conversii mai mari sau în cazul schimbării monomerului cu PO, sistemul a devenit heterogen.

Price și col. [650—651] au studiat poliadiția t-butil etilen oxidului cu t-butoxid de potasiu, sugerînd o schemă care implică participarea ionului $K^{\oplus}$ în treapta de propagare, astfel încît procesul apare mai degrabă o poliadiție anionic-coordinativă.

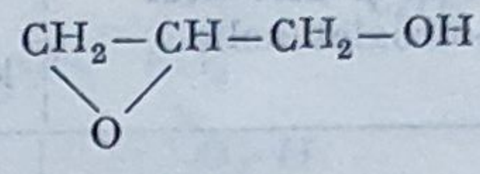
Unele baze anhidre, KOH și RbOH, au inițiat de asemenea încatenarea epoxizilor 1,2 în timp ce altele, NaOH și LiOH, au fost inactive [652]. Poliadiția EO cu KOH anhidru a fost înceată și ineficientă [653].

Caracterul treptiform al poliadiției epoxizilor 1,2 a fost inspirat de rezultatele obținute la deschiderea anionică a ciclului oxiranic în prezența bazelor (tabela 69) dovedindu-se că ușurința încatenării acestui tip de monomer crește cu caracterul electronodonor al substituentului din ciclu și scăderea împiedecărilor sterice induse de acesta [654].

Pe de altă parte, glicidamida sau glicidolul, monomeri epoxidici cu grupe amidice sau hidroxilice :

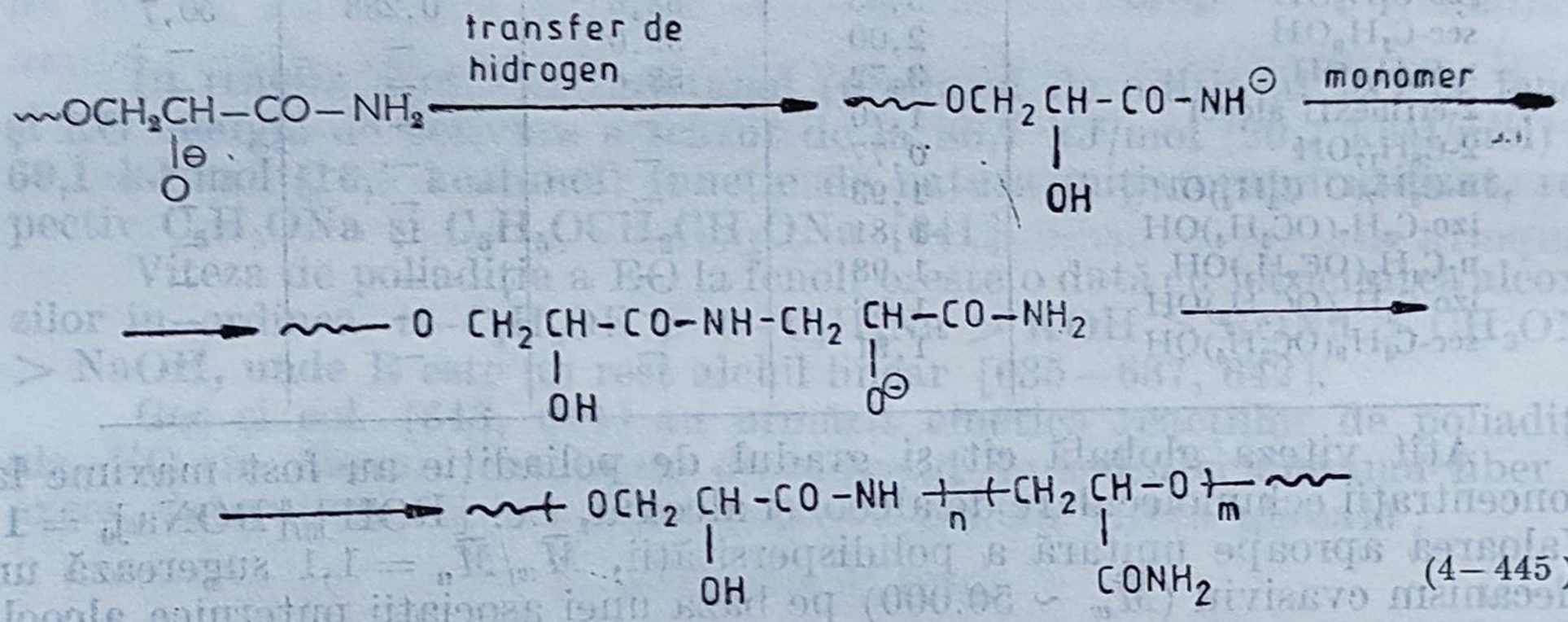


glicidamida



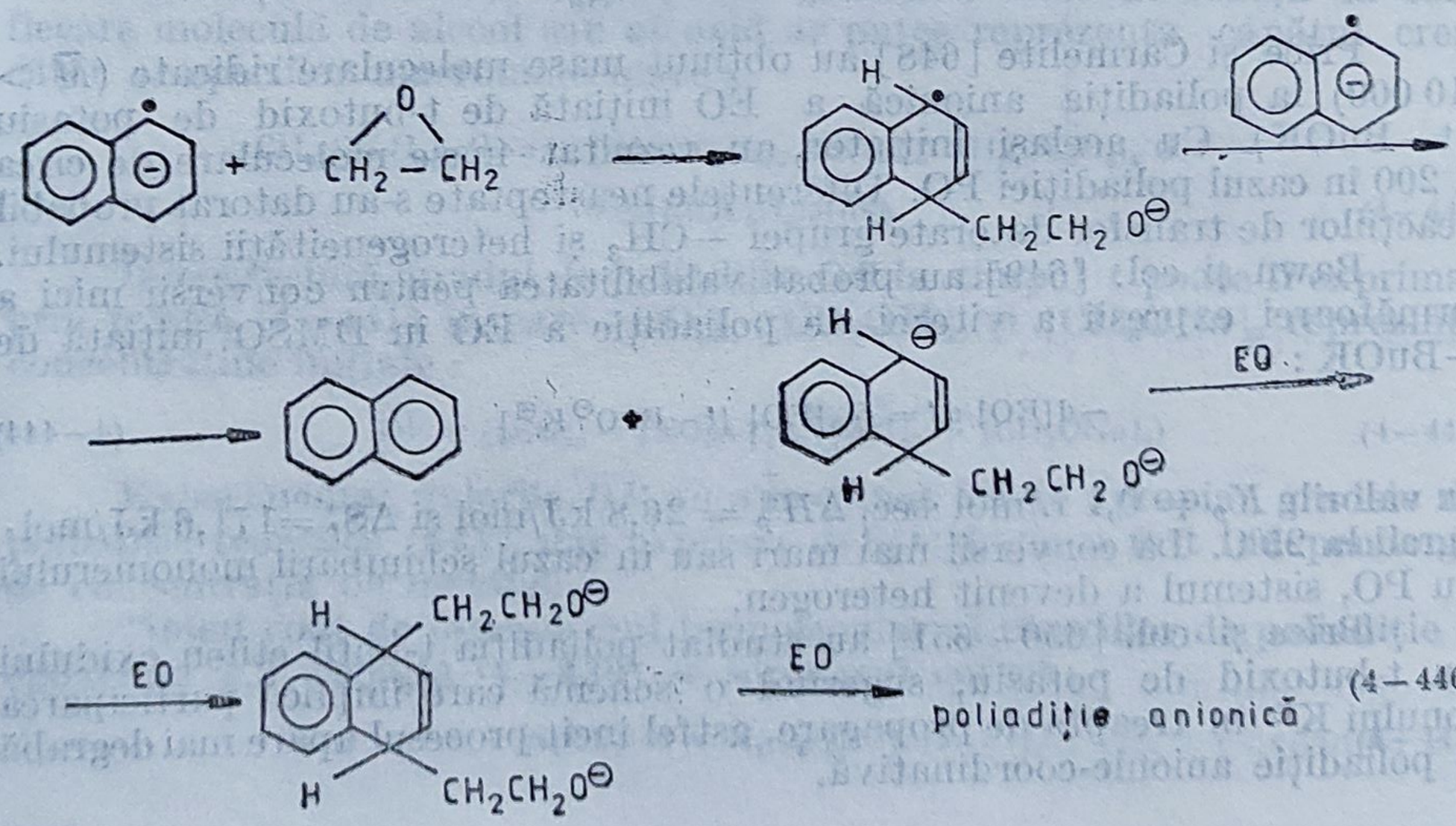
glicidol

pot fi rapid încatenate, via transfer de hidrogen [627] :



(4—445)

Poliadiția anionică a epoxizilor poate decurge și printr-un mecanism ce nu implică transferul direct al electronului către monomer. De exemplu, poliadiția EO inițiată de anionul naftalidic (din complexul TS sodiu-naftalen) parcurge următoarele secvențe [655—657] :



(4—446)

Mecanismul ecuațiilor (4—444) se bazează pe următoarele observații:
—nucleul naftalenic se regăsește în polimer;
— apariția unei colorații roșii la temperaturi joase, atribuită ionului (I);
— conversia în naftalenă a numai 1/2 din cantitatea de naftalen-sodiu adăugată sistemului.

Distribuția greutăților moleculare ale polialchilenoxizilor obținuți prin poliadiția anionică a epoxizilor poate fi predeterminată teoretic pe baza reactivității speciilor active. Astfel, presupunînd că speciile hidroxilice sînt la fel de reactive, indiferent de treapta procesului, Flory [658] și Gold [659] au dovedit valabilitatea distribuției Poisson (4—447):

$$n_i/n_0 = e^{-\rho}\,\rho^{i-1}/(i-1)! \qquad (4—447)$$

în care ρ este raportul molar epoxid/alcool reacționat, n_0 reprezintă numărul de moli de alcool în treapta zero de reacție, iar n_i este numărul de moli de produs conținînd i unități de epoxid. Buna aproximare a distribuției Poisson s-a verificat în reacția EO cu etilenglicol [658] și dodecanol [660]. Tabela 71 prezintă însă valori deosebite pentru alcoolul inițial și derivatul β-alcoxietanolic (treapta I de adiție a EO) și, în acest sens, s-au propus alte distribuții, în care reactivitatea grupelor —OH alcoolice a fost fie diferită pentru toate speciile apărute în toate treptele de reacție [661], fie numai pentru anumite specii [662, 663]. Astfel Weibul și Nycander [663] au considerat că reactivitățile relative ale produselor de adiție sînt aceleași, dar diferă de cele ale alcoolilor inițiali:

$$\bar{\rho} = C \ln r - (C-1)(1-1/r) \qquad (4—448)$$

$$n_i/n_0 = \frac{C^{i-1}}{(C-1)^i}\left\{\frac{1}{r} - r^{-C}\sum_{j=0}^{i-1}(1/j!)[(C-1)\ln r]^j\right\} \qquad (4—449)$$

În aceste ecuații, $r = n_0/n_0'$, n_0' = numărul de moli de alcool inițial nereacționat, iar C este constanta de distribuție, i.e. raportul dintre reactivitatea relativă a produsului și cea a alcoolului inițial.

Ishii și col. [645, 646, 664] au determinat distribuția greutăților moleculare ale produșilor de adiție ROH—EO (formați în reacția inițiată de 1% NaOH la 40°C), obținînd valorile constantei C pentru o serie de alcooli și stabilind pentru aceasta ordinea de mărime alcooli primari > alcooli secundari > alcooli terțiari (tabela 72).

În relațiile (4—448) și (4—449), C nu depinde de mecanismul treptei de inițiere. Prezentînd în general reacțiile de poliadiție în aceste cazuri:

$$ROH + Baza \underset{}{\overset{K_0}{\rightleftharpoons}} (ROH\cdot Bază) \qquad (4—450)$$

$$(ROH\cdot Bază) + CH_2—CH_2 \xrightarrow{k_0} ROCH_2CH_2OH + Bază \qquad (4—451)$$
(O)

$$RO(C_2H_4O)_i H + Bază \overset{K_p}{\rightleftharpoons} (RO(CH_2CH_2O)_i H\cdot Bază) \qquad (4—452)$$

$$(RO(CH_2CH_2O)_i H\cdot Bază) + CH_2-CH_2 \xrightarrow{k_p} RO+CH_2CH_2O+_{i+1}-H + Bază \qquad (4—453)$$
(O)

reactivitatea relativă C a produsului de adiție RO–(–CH_2CH_2O–)$_i$–H și a alcoolului ROH poate fi formulată în conformitate cu ec. (4—450)÷(4—453) astfel :

$$C_i = (k_i/k_0)\,(K_i/K_0). \qquad (4-454)$$

Tabela 72

Constantele de distribuție și reactivitățile relative ale produșilor de poliadiție ale EO la diferiți alcooli (inițiator NaOH 1 % la 40°C) [627]

Alcoolul inițial	Constanta de distribuție, C	Reactivitatea alcoolului k_p/k_0	Aciditatea alcoolului K_p/K_0
CH_3OH	0,55	—	1,8
C_2H_5OH	1,93	—	10
n-C_3H_7OH	3,01	0,497	11
izo-C_3H_7OH	11,21	0,654	75
n-C_4H_9OH	3,40	0,532	12
izo-C_4H_9OH	4,11	0,548	14
sec-C_4H_9OH	25,9	0,955	13
t-C_4H_9OH	~ 60	—	—
n-$C_8H_{17}OH$	2,78	1,140	>13
2-etil hexil	1,14	1,000	>14
n-$C_4H_9OC_2H_4OH$	1,08	1,010	1,7

În cazul multor alcooli k_i/k_0 nu variază mult (considerîndu-se $k_i = k_1 = k_2 = \ldots = k_p$) și drept consecință valoarea C este determinată de raportul K_i/K_0.

Shigematsu și col. [665] au arătat că deși acidităţile alcoolilor inițiali sînt diferite, cea a produselor de adiție este practic aceeași, indiferent de natura radicalului R sau a gradului de adiție i :

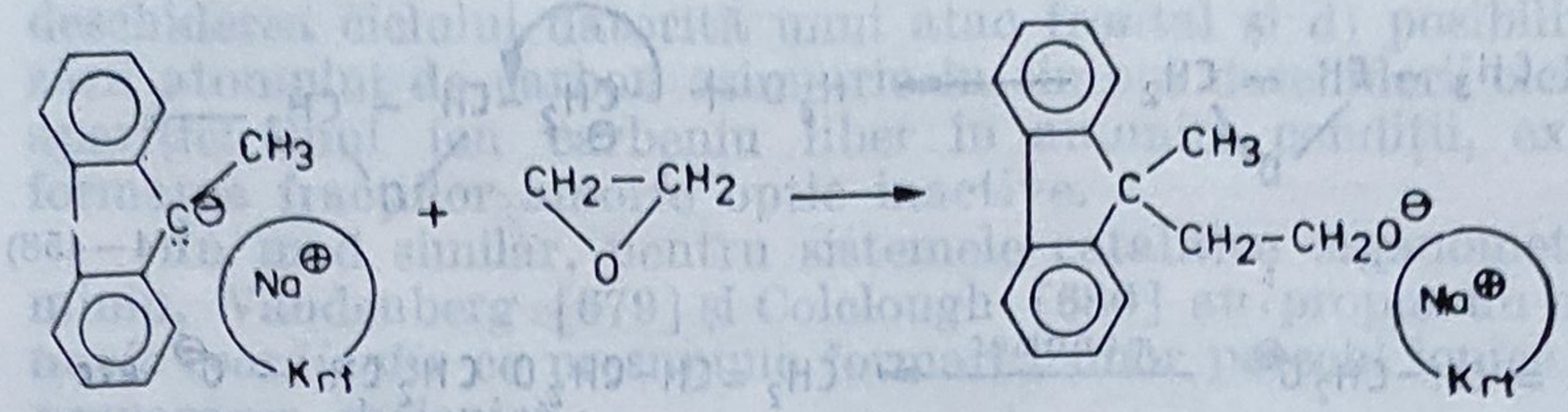
$$RO(CH_2CH_2O)_i H + \text{izo-}C_3H_7O^{\ominus} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} RO(CH_2CH_2O)_{i-1}CH_2CH_2O^{\ominus} + \text{izo-}C_3H_7OH \qquad (4-455)$$

Constanta C nu a variat sensibil — în cazul adiției EO la același alcool — cu modificarea temperaturii sau presiunii de reacție, dar a fost dependentă de tipul catalizatorului.

Înlocuirea bazelor cu acizi Lewis conduce la valori aproape unitare pentru C și polidispersitate restrînsă [627, 664, 666].

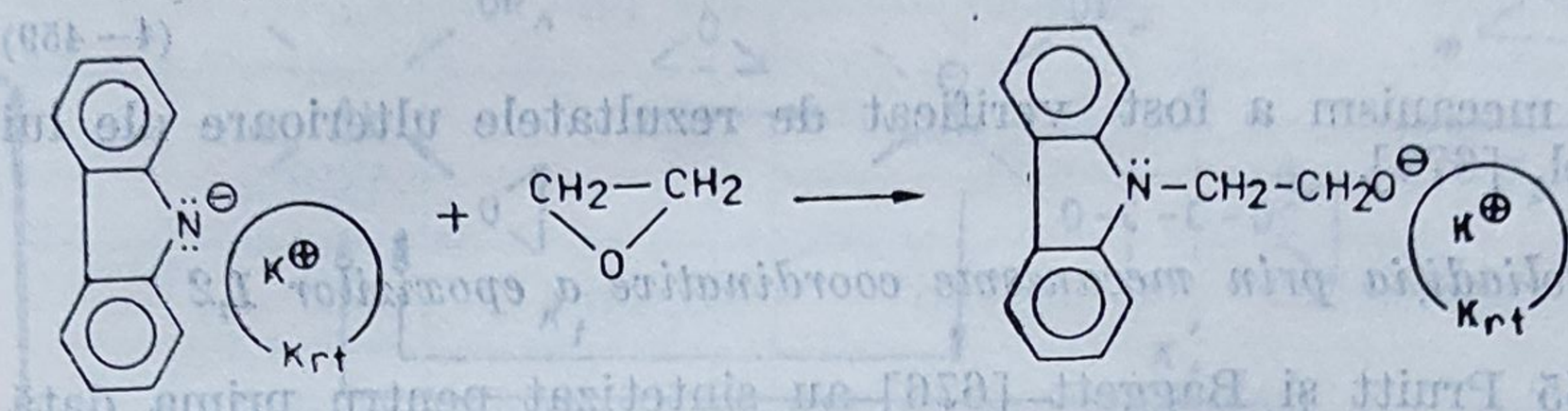
Distribuții unitare ale maselor moleculare s-au obținut la poliadiția „vie" a EO [667—671]. Drept inițiatori s-au utilizat săruri alcaline de fluorenil sau carbazil iar recombinarea anionului alcoxidic crescător cu contraionul metalului alcalin ($Na^{\oplus}$ sau $K^{\oplus}$) a fost împiedicată prin complexarea acestuia din urmă de un criptat, Krt (criptații, descoperiți de Lehn și col. în 1973 [672] sînt liganzi macroheterociclici capabili de a complexa cationii). Reacția de inițiere, mult mai rapidă decît propagarea,

se poate reprezenta astfel [669]:



(4—456)

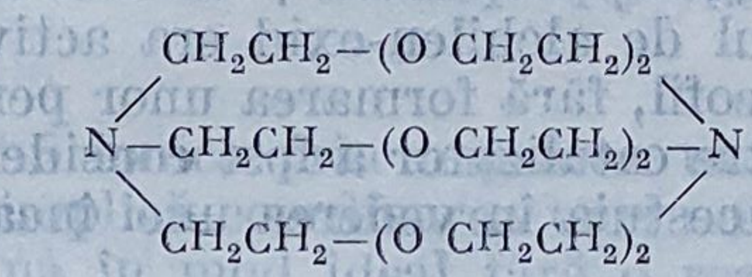
9-fluorenil sodiu
+ criptat



(4—457)

Carbazil potasiu
+ criptat

O comparație între valorile maselor moleculare teoretice și experimentale ale polimerilor de EO obținuți cu derivați de carbazil este prezentată în tabela 73. Drept criptat s-a utilizat macroheterociclul



notat prescurtat [222].

Tabela 73

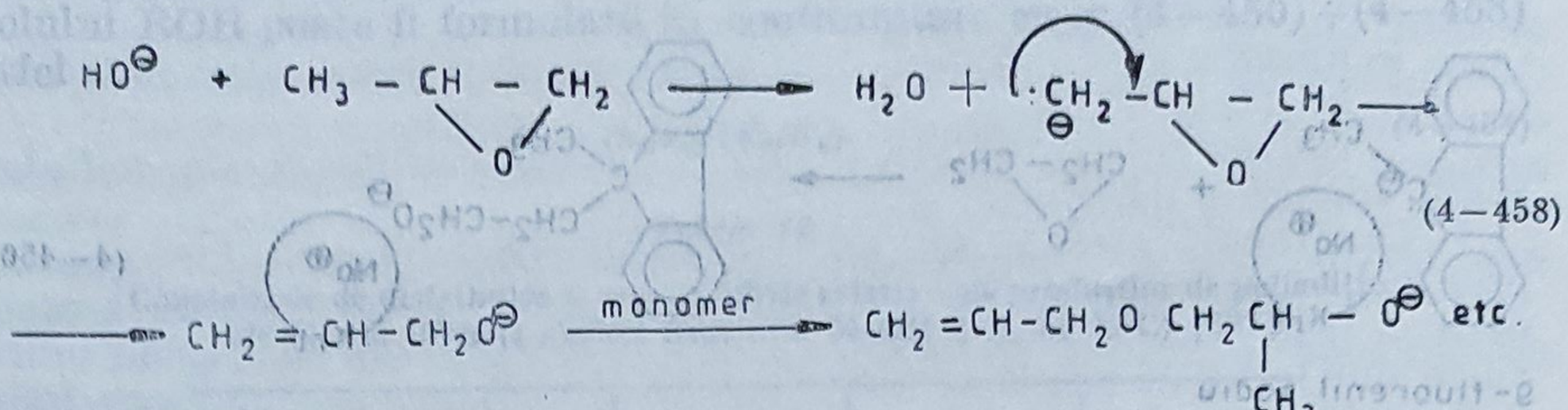
Greutățile moleculare teoretice și experimentale ale polimerilor obținuți prin poliadiția EO inițiată de carbazil-potasiu în THF la 20°C [672]

Inițiator [C] 10^4mol/L	Criptat [222] 10^4mol/L	Monomer [M] mol/L	Conversie %	Masă moleculară $\overline{M}_n$	
				Teoretic[a]	Exp.[b]
3,7	4,9	0,52	100	62 000	67 000
4,8	5,8	1,08	90	89 000	88 000
6,2	6,3	1,76	100	125 000	120 000
1,5	3,0	1,18	100	346 000	337 000

[a] calculată din $\overline{DP} = [M]/[C]$
[b] măsurată prin osmometrie în toluen la 37°C

Referitor la grupele finale ale polialchilenoxizilor sintetizați cu inițiatori ionici, grupele OH primare sînt de preferat celor secundare în special cînd acești polimeri sînt destinați obținerii polieteruretanilor sau agenților tensioactivi neionici. În particular, la poliadiția PO catalizată de baze, se formează și capete de lanț nesaturate [652, 673, 674] prin,

reacţii secundare de rearanjare a monomerului în prezenţa bazelor [674]:



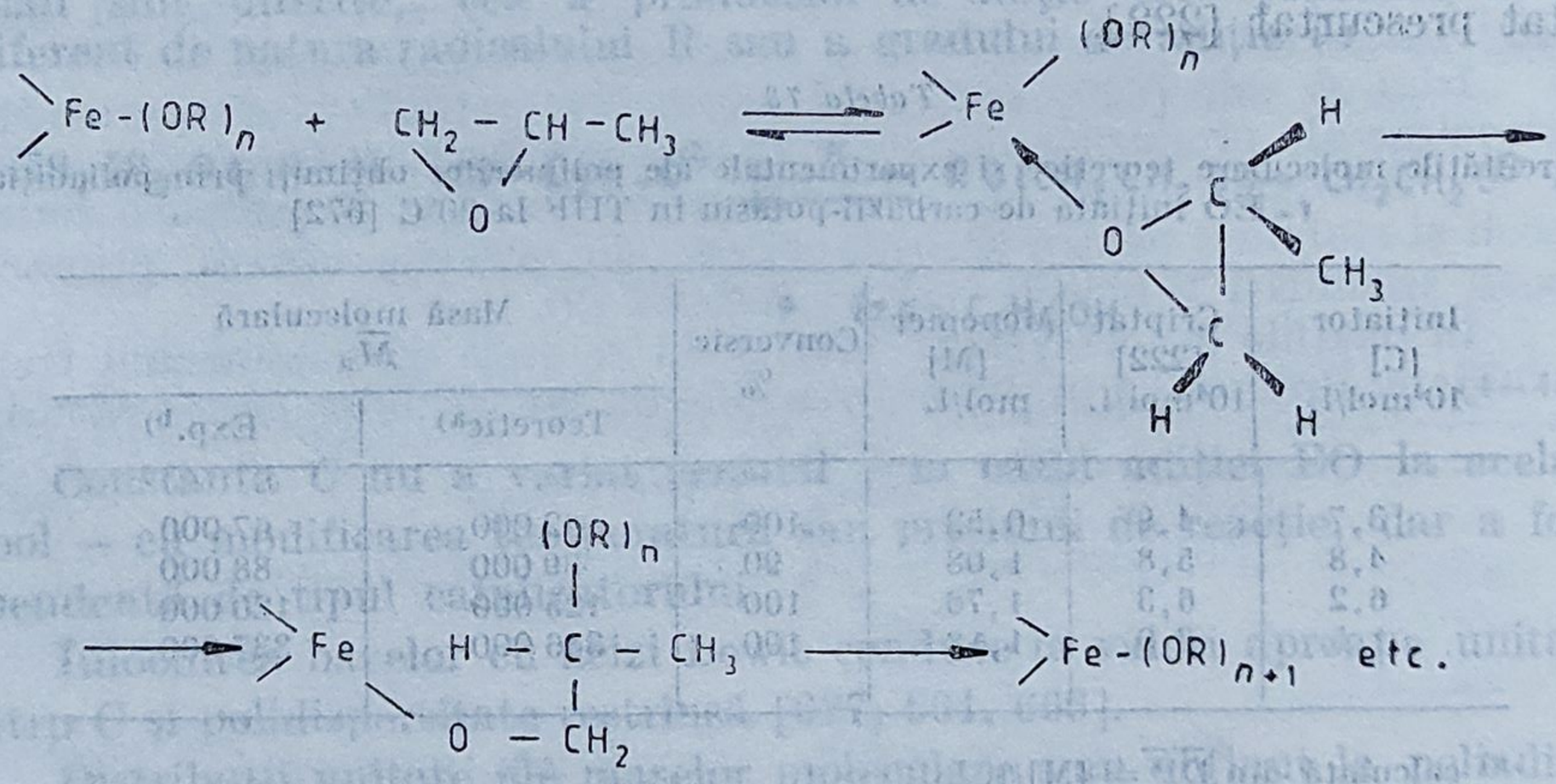
(4—458)

(4—459)

Acest mecanism a fost verificat de rezultatele ulterioare ale lui Steiner şi col. [675].

B.3. *Poliadiţia prin mecanisme coordinative a epoxizilor 1,2*

În 1955 Pruitt şi Baggett [676] au sintetizat pentru prima dată poli(propilenoxid), PPO, cu greutate moleculară mare şi grad relativ ridicat de cristalinitate prin iniţierea poliadiţiei cu un sistem catalitic pe bază de clorură ferică şi propilen oxid, $FeCl_3 \cdot PO$ (produsul lor de reacţie) cunoscut sub numele de „catalizator Pruitt-Baggett". În anul următor Price şi col. [677, 678] au demonstrat tacticitatea înaltă a PPO obţinut de Pruitt şi Baggett, propunînd şi un mecanism *anionic coordinativ* prin care monomerul de alchilen-oxid era activat prin coordinare în vederea unui atac nucleofil, fără formarea unor perechi ionice. Coordinarea monomerului de către catalizator a fost considerată drept factor esenţial pentru orientarea acestuia în vederea unei încatenări stereospecifice:

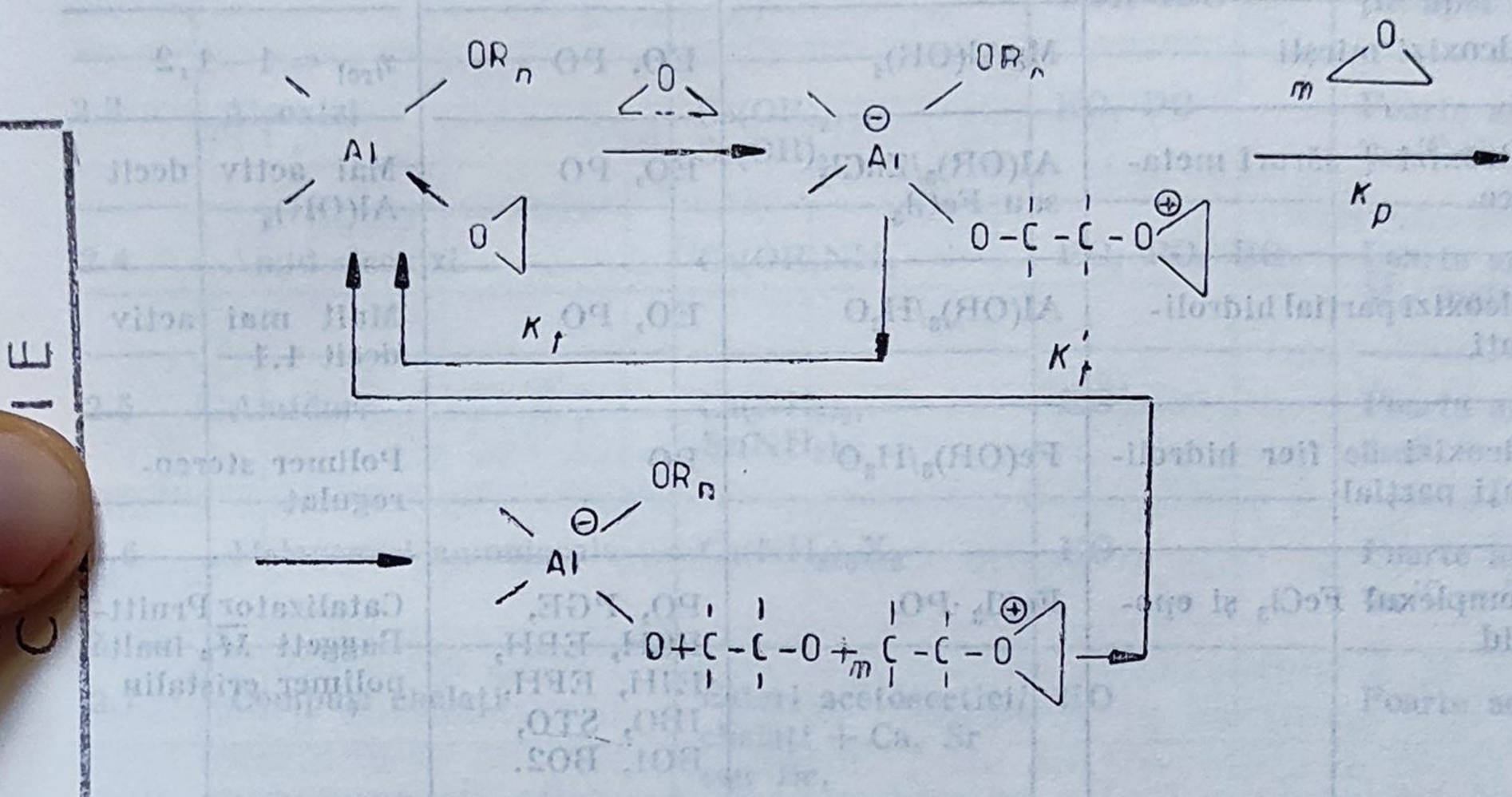


(4—460)

Deşi contrazis mai tîrziu, acest prim mecanism a avut următoarele caracteristici importante, ce au constituit puncte de plecare pentru investigaţiile ulterioare din domeniul realizării polimerilor stereoregulaţi: a) coordinarea epoxidului şi a lanţului crescător la un atom metalic al sistemului catalitic; b) deschiderea ciclului oxiranic la atomul de carbon

secundar; c) retenţia configuraţiei la atomul de carbon asimetric prin deschiderea ciclului datorită unui atac frontal şi d) posibilitatea racemizării atomului de carbon asimetric în timpul deschiderii ciclului, datorită apariţiei unui ion carbeniu liber în anumite condiţii, explicînd astfel formarea fracţiilor amorfe optic inactive.

În mod similar, pentru sistemele catalitice organometalice cu aluminiu, Vandenberg [679] şi Colclough [680] au propus un mecanism *cationic coordinativ* ce presupune formarea unor perechi ionice care asigură propagarea cationică:



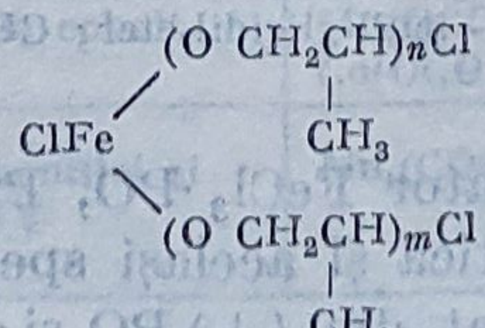
(4—461)

B. C. U. "SCU" IAŞI

Dispariţia perechii ionice prin migrarea unui anion $^{\ominus}OR_n$ la ionul carbeniu (K_t sau K'_t) implică coordinarea unei noi unităţi de monomer şi procesul poate continua în mod ideal fără o reacţie reală de terminare (K_t sau K'_t).

Furukawa şi Saegusa [510] au clasificat sistemele catalitice ce iniţiază poliadiţia coordinativă a alchilenoxizilor 1,2 în trei grupe, funcţie de natura metalului. Activitatea catalizatorilor din grupa I (tabela 74) se datoreşte legăturilor metal-oxigen, grupa a II-a cuprinde derivaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase (tabela 75), iar în grupa a III-a se găsesc sistemele catalitice cu activitate mai mică (tabela 76).

Revenind la catalizatorul Pruitt-Baggett, obţinut prin reacţia dintre $FeCl_3$ şi PO la $t < 60°C$ [681], trebuie subliniat caracterul de adiţie succesivă a unităţilor de monomeri (poliadiţie) asigurat prin coordinarea succesivă a PO: vîscozitatea intrinsecă a PPO a crescut de la 0,6 la 1,52 o dată cu avansarea procesului (deci cu conversia în polimer). Fracţia de compus macromolecular insolubilă în acetonă la rece (20—30 %) a avut $\overline{M}_n$ de ordinul 10^6 [676]. Price şi Osgan [677, 678] au demonstrat natura alcoxidică a sistemului catalitic $FeCl_3 \cdot PO$ iar Colclough [682] şi Borkovec [683] au propus, pe baza analizei elementare, următoarea structură:



unde $(n + m = 4 \text{ sau } 5)$ (4—462)

Tabela 14

Sisteme catalitice din grupa I pentru poliadiția epoxizilor 1,2 [510]

Nr. crt.	Sistemul catalitic		Monomer[a)]	Observații
	Tipul	Exemple		
1.1	Alcoxizi ai metalelor din grupa II și III.	$Al(OR)_3$, $Mg(OR)_2$	EO, PO	$\eta_{rel} = 1{,}1 - 4{,}0$
1.2	Alcoxizi micști	$MgAl(OR)_4$	EO, PO	$\eta_{rel} = 1 - 1{,}2$
1.3	Alcoxizi + săruri metalice	$Al(OR)_3/ZnCl_2$ sau $FeCl_3$	EO, PO	Mai activ decît $Al(OR)_3$
1.4	Alcoxizi parțial hidrolizați	$Al(OR)_3/H_2O$	EO, PO	Mult mai activ decît 1.1
1.5	Alcoxizi de fier hidrolizați parțial	$Fe(OR)_3/H_2O$	PO	Polimer stereoregulat
1.6	Complexul $FeCl_3$ și epoxid	$FeCl_3 \cdot PO$	PO, PGE, ECH, EBH, EIH, EFH, IBO, STO, BO1, BO2.	Catalizator Pruitt-Baggett $\overline{M}_n$ înaltă, polimer cristalin
1.7	Combinații organometalice	MgR_2, AlR_3, BR_3, ZnR_2	EO, PO, ECH STO, PGE.	$[\eta] = 1 - 17$
1.8	Combinații organometalice și halogenuri metalice	$AlR_3/FeCl_3$	PO	$\eta_{sp}/C = 1$
1.9	Combinații organometalice + H_2O, alcooli, cetone, amine, oxigen sau sulf	ZnR_2/H_2O AlR_3/R'_2CO	EO, PO, STO, ECH, EBH, FGE, AGE, BDMO, CHO, BO2.	$\overline{M}_n$ înaltă copolimeri elastici
1.10	Combinații organometalice + agenți de chelatizare	MgR_2 sau ZnR_2 sau AlR_3 + acetil acetonă	EO, PO, ECH, BDMO, STO, AGE, EBH.	Catalizatori Vandenberg, $\overline{M}_n$ înaltă, elastomeri [721—723]

[a] Abreviații:
ECH — epiclorhidrină; EBH — epibromhidrină; EIH — epiiodhidrină; EFH — epifluorhidrină; BDMO — butadien-monoxid; AGE — alil-glicidil-eter; STO — stiren-oxid; BO1 — 1,2-epoxibutenă; BO2 — 2,3-epoxibutenă; FGE — fenil-glicidil-eter; CHO — ciclohexen-oxid

La poliadiția (+) PO cu catalizator $FeCl_3 \cdot PO$, Price și Osgan au obținut PPO cu aceeași activitate optică și același spectru de difracție cu raze X ca și ale polimerului format din (+) PO și catalizator KOH

Tabela 75

Sistemul catalitic din grupa a II-a pentru poliadiția alchilen-oxizilor 1,2 [510]

Nr. crt.	Sistemul catalitic		Monomer[a)]	Observații
	Combinații ale metalelor alcalino-pământoase	Exemple		
2.1.	Oxizi	CaO, SrO, BaO	EO, PO, BO1	$\overline{M}_n$ înaltă
2.2	Carbonați	$CaCo_3$, $SrCO_3$ $La_2(CO_3)_3$	EO, PO, BO1, STO, BDMO, BO1, IBO	$[\eta] = 1-10$. Necesară absorbția apei
2.3	Alcoxizi	$Ca(OR)_2$, $Sr(OR)_2$	EO, PO	Foarte activi, $\eta_{sp}/C = 7$
2.4	Amid-alcoxizi	$Ca(OR)NH_2$	EO, PO, BO	Foarte activi, $\overline{M}_n$ înaltă
2.5	Amiduri	$Ca(NH_2)_2$, $Sr(NH_2)_2$	EO	Foarte activi, $\eta_{sp}/C = 61$
2.6	Halogenuri amoniacale	$Ca(NH_3)_6X_2$	EO	Foarte activi, $\eta_{sp}/C = 7$
2.7	Compuși chelați	Esteri acetoacetici/ chelați + Ca, Sr sau Be.	EO	Foarte activi
2.8	Săruri ale acizilor organici	$Ca(OCOR)_2$ etc.	EO, PO	Activitate mică. Oligomeri
2.9	Sulfați	$CaSO_4$, $ZnSO_4$ $MgSO_4$	EO, PO	Activitate mică

a) Abreviații: IBO — izobutilen-oxid.

Tabela 76

Sisteme catalitice din grupa a III-a pentru poliadiția alchilen-oxizilor 1,2 [510]

Nr. crt.	Sisteme catalitice		Monomer	Observații
	Tipul	Exemple		
3.1	Combinații ferice	$Fe(OH)_3$, $FeCl_3 \cdot H_2O$, $Fe(CH_3COO)_3$	PO, ECH	Activitate mai mică decît a catalizatorilor Pruitt-Baggett.
3.2	Carboxilați de staniu	$Sn(OCOR)_4$	EO, PO	Activitate mică
3.3	Carboxilați de cobalt și mangan	$Mn(OCOR)_2$ $Co(OCOR)_2$	EO, PO	Activitate mică
3.4	Derivați carbonilici și radiații UV	$Mn_2(COO)_{10} + h\nu$	PO	

(tabela 77) [678]. La poliadiţia unui amestec racemic de monomer, dl—PO, cu catalizator Pruitt-Baggett, s-a format un polimer cristalin optic inactiv, dar cu acelaşi spectru de difracţie X şi aceeaşi temperatură de înmuiere. S-a ajuns la concluzia că acest material reprezintă de fapt un amestec racemic de (+) PPO şi (—) PPO şi, în acest caz, catalizatorul a avut două centre active asimetrice.

Tabela 77

Date comparative privind poliadiţia PO (izomeri optici *d* şi *l*) catalizată de KOH şi complexul $FeCl_3 \cdot PO$ [678]

Caracteristicile produsului / Tipul catalizatorului şi monomerului	Catalizator					
	KOH		$FeCl_3 \cdot PO$			
	l—PO	*d*, *l*—PO	*l*-PO		*d*, *l*-PO	
			Nefracţionat	Cristalin	Amorf	
Activitatea optică, $[\alpha]_D$: în C_6H_6	−16±5	—	—	−20±5	−6±5	—
în $CHCl_3$	25±5	—	17±5	+25±5	+3±5	—
Temperatura de înmuiere, °C	55,5—56,5	<20	72—74	—	—	72—74
ln η_{rel}/C	0,13	0,12	3,11	3,08	1,37	3,12

Mase moleculare înalte se obţin dacă reacţiile de propagare sînt rapide iar cele de terminare şi transfer, lente. De regulă, poliadiţia epoxizilor 1,2 din care rezultă polieteri cu mase mari este stereospecifică. Spre deosebire de o simplă iniţiere radicalică sau ionică, cataliza reacţiilor de poliadiţie ce determină formarea polimerilor stereoregulaţi are o serie de caracteristici importante (unele amintite la mecanismul propus de Price şi col., ec. (4—460)) : a) reacţia de propagare decurge ionic, i.e. anionic sau cationic ; b) stereospecificitatea procesului este determinată de poziţia asumată de capătul de lanţ crescător (respectiv de asimetria lanţului) sau de catalizator (respectiv de asimetria indusă de acesta) ; c) specia catalitică activă este un complex mononuclear conţinînd un atom metalic sau un complex polinuclear cu mai mult de două metale ; d) poliadiţia are loc pe o suprafaţă omogenă sau heterogenă ; e) ciclul epoxidic este orientat astfel încît deschiderea sa să decurgă în acelaşi mod întotdeauna, i.e. deschidere normală sau anormală. În consecinţă, avînd în vedere în special ultima caracteristică, pentru determinarea mecanismului de poliadiţie stereodirijată a monomerilor oxiranici substituiţi se impune discutarea formării diadelor cap-cap în lanţul de polimer.

Un proces de încatenare stereodirijat poate fi *stereospecific* sau *stereoselectiv*. În conformitate cu nomenclatura IUPAC [684] un proces de polimerizare este *stereospecific* dacă, în mod predominant se formează un polimer tactic (sindiotactic sau izotactic). Polimerizarea *stereoselectivă* este definită ca procesul din care plecînd de la un amestec racemic de molecule de monomer stereoizomere (R = Rectus, drept şi S = Sinister, stîng [685]), se încatenează în mod preferenţial una din speciile optic active.

(tabela 77) [678]. La poliadiţia unui amestec racemic de monomer, dl—PO, cu catalizator Pruitt-Baggett, s-a format un polimer cristalin optic inactiv, dar cu acelaşi spectru de difracţie X şi aceeaşi temperatură de înmuiere. S-a ajuns la concluzia că acest material reprezintă de fapt un amestec racemic de (+) PPO şi (—) PPO şi, în acest caz, catalizatorul a avut două centre active asimetrice.

Tabela 77

Date comparative privind poliadiţia PO (izomeri optici *d* şi *l*) catalizată de KOH şi complexul $FeCl_3$·PO [678]

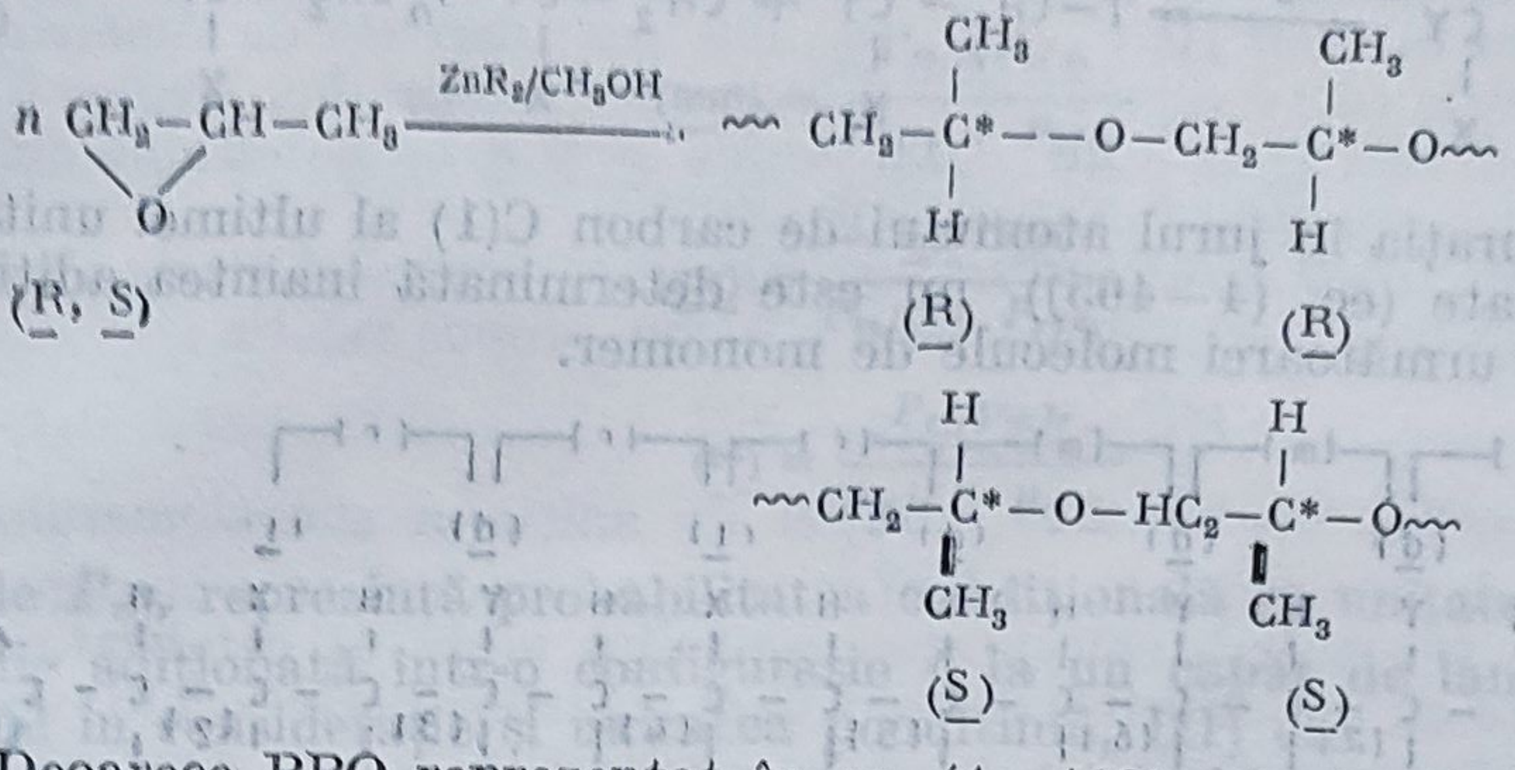
Caracteristicile produsului / Tipul catalizatorului şi monomérului	Catalizator					
	KOH		$FeCl_3$·PO			
	l—PO	*d, l*—PO	*l*-PO		*d, l*-PO	
			Nefracţionat	Cristalin	Amorf	
Activitatea optică, $[\alpha]_D$: în C_6H_6	−16±5	—	—	−20±5	−6±5	—
în $CHCl_3$	25±5	—	17±5	+25±5	+3±5	—
Temperatura de înmuiere, °C	55,5—56,5	<20	72—74	—	—	72—74
η_{red}/C	0,13	0,12	3,11	3,08	1,37	3,12

Mase moleculare înalte se obţin dacă reacţiile de propagare sînt rapide iar cele de terminare şi transfer, lente. De regulă, poliadiţia epoxizilor 1,2 din care rezultă polieteri cu mase mari este stereospecifică. Spre deosebire de o simplă iniţiere radicalică sau ionică, cataliza reacţiilor de poliadiţie ce determină formarea polimerilor stereoregulaţi are o serie de caracteristici importante (unele amintite la mecanismul propus de Price şi col., ec. (4—460)): a) reacţia de propagare decurge ionic, i.e. anionic sau cationic; b) stereospecificitatea procesului este determinată de poziţia asumată de capătul de lanţ crescător (respectiv de asimetria lanţului) sau de catalizator (respectiv de asimetria indusă de acesta); c) specia catalitică activă este un complex mononuclear conţinînd un atom metalic sau un complex polinuclear cu mai mult de două metale; d) poliadiţia are loc pe o suprafaţă omogenă sau heterogenă; e) ciclul epoxidic este orientat astfel încît deschiderea sa să decurgă în acelaşi mod întotdeauna, i.e. deschidere normală sau anormală. În consecinţă, avînd în vedere în special ultima caracteristică, pentru determinarea mecanismului de poliadiţie stereodirijată a monomerilor oxiranici substituiţi se impune discutarea formării diadelor cap-cap în lanţul de polimer.

Un proces de încatenare stereodirijat poate fi *stereospecific* sau *stereoselectiv*. În conformitate cu nomenclatura IUPAC [684] un proces de polimerizare este *stereospecific* dacă, în mod predominant se formează un polimer tactic (sindiotactic sau izotactic). Polimerizarea *stereoselectivă* este definită ca procesul din care plecînd de la un amestec racemic de molecule de monomer stereoizomere (R = Rectus, drept şi S = Sinister, stîng [685]), se încatenează în mod preferenţial una din speciile optic active.

Un exemplu clasic de încatenare *stereospecifică* îl reprezintă polimerizarea propilenei cu catalizatori Ziegler-Natta cînd se formează poli(propilenă) izotactică [686, 687].

Poliadiţia PO cu sistemul ZnR_2/CH_2OH [688], descrisă de ecuaţia (4—463), este însă un proces de încatenare *stereoselectiv*:



(4—463)

Deoarece PPO reprezentat în ec. (4—463) este izotactic, poliadiţia PO este în acest caz *stereospecifică*. Polimerul nu este însă optic activ fiindcă s-au format, concomitent, cantităţi echivalente de poli(R-propilen oxid) şi poli(S-propilen oxid) datorită utilizării unui sistem de iniţiere fără chiraliate.

La utilizarea unui iniţiator optic-activ, de exemplu $ZnR_2/(+)$ borneol [689], enantiomerul R a fost încorporat în cantitate mai mare în PPO formîndu-se un polimer cu activitate dextro-rotatorie [690].

Acesta constituie un exemplu tipic de poliadiţie *asimetric-selectivă* [691]. În conformitate cu terminologia chimiei organice, acest proces s-ar denumi poliadiţie prin *transformare asimetrică* [692]. Sinonimul propus de Pino şi Ciardelli pentru polimerizarea preferenţială a α-olefinelor cu catalizatori Ziegler-Natta optic-activi, respectiv polimerizare *stereoelectivă*, se poate adopta şi în cazul poliadiţiei. Figura 62 ilustrează modul de încatenare *stereoselectivă* şi *stereoelectivă* fără a se preciza tipul procesului (polimerizare sau poliadiţie), importantă fiind doar selecţionarea izomerului optic din amestecul racemic.

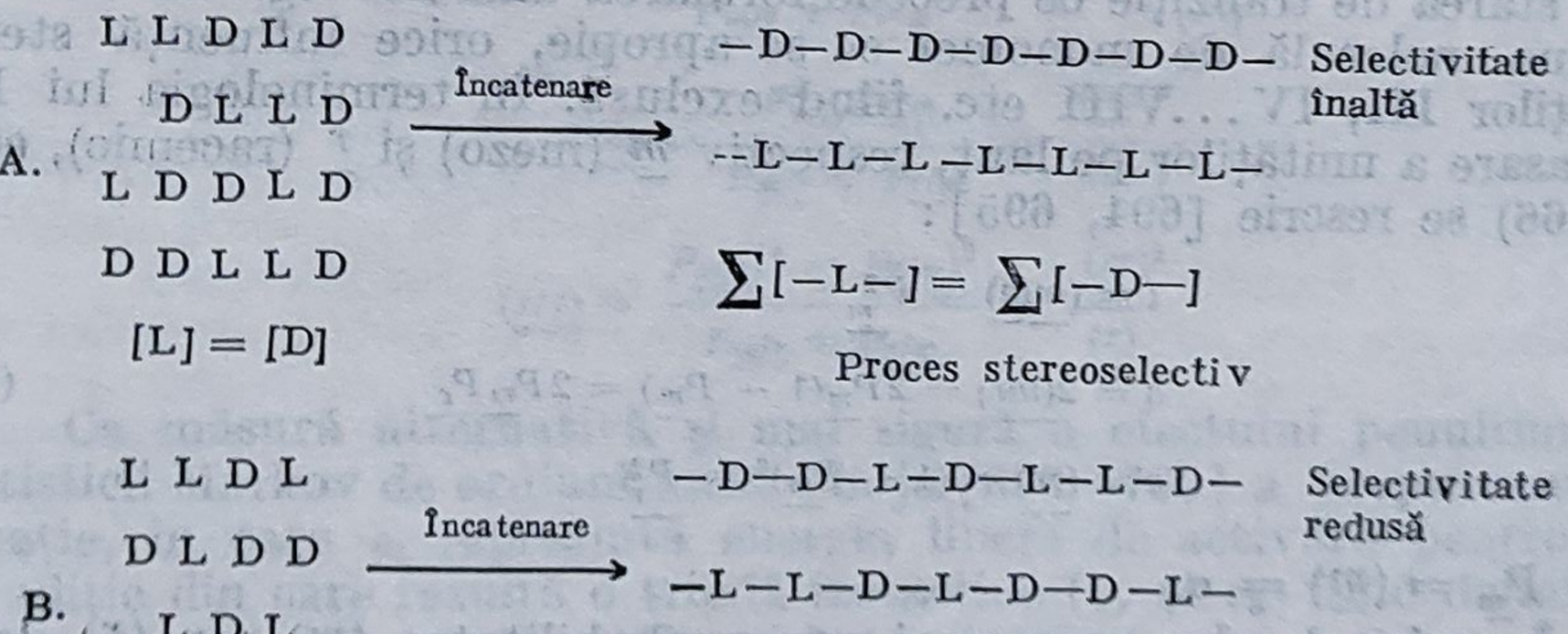
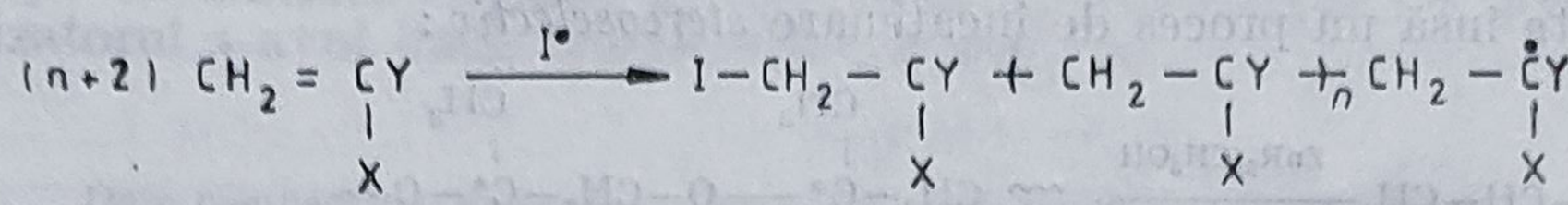


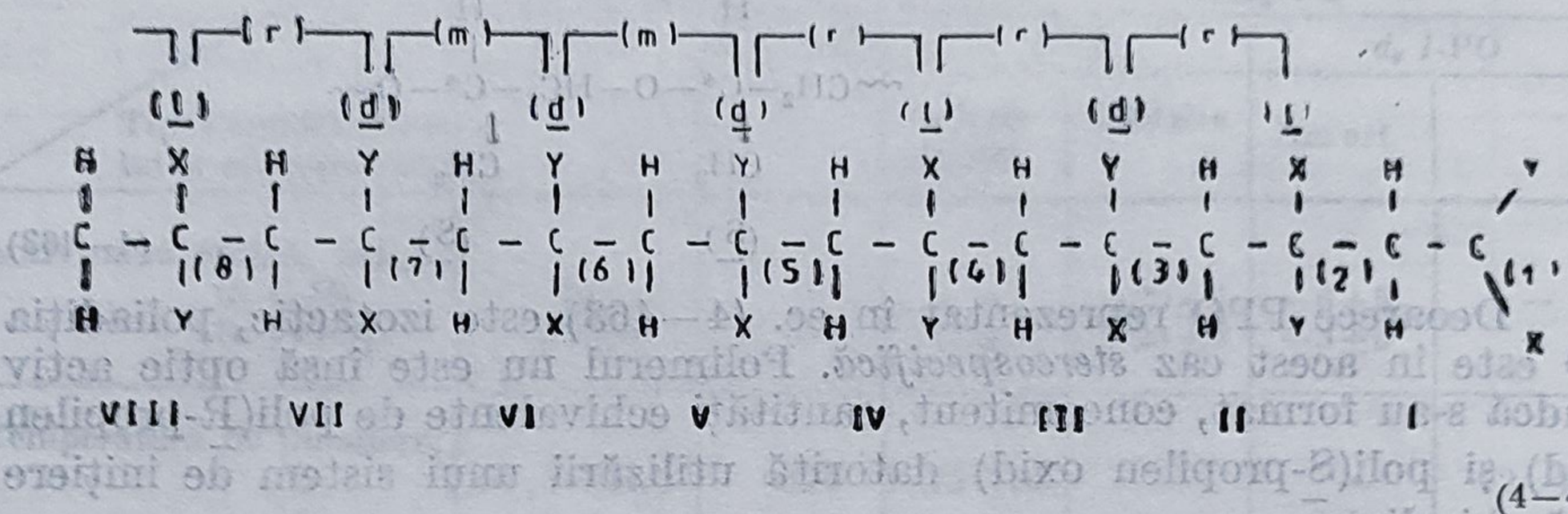
Fig. 62. — Formarea polimerilor optic-activi prin procese de încatenare stereoselectivă şi stereoelectivă [691].

Cel mai simplu mecanism de control al creşterii lanţului într-un proces de încatenare îl constituie mecanismul de control al *capătului de lanţ crescător*. Să considerăm spre exemplificare creşterea unei macromolecule de polimer vinilic conform procesului radicalic :



(4—464)

Configuraţia în jurul atomului de carbon C(1) al ultimei unităţi de lanţ încatenate (ec. (4—465)) nu este determinată înaintea adiţionării la aceasta a următoarei molecule de monomer.



(4—465)

Tacticitatea triadelor într-un asemenea polimer cu o probabilitate de persistenţă P_{dd} sau P_{11}, notată cu σ, este dată de ecuaţiile propuse de Bovey şi Thiers [693] :

$$\begin{aligned} i &= \sigma^2 \\ h &= 2\sigma(1-\sigma) \\ s &= (1-\sigma)^2 \end{aligned} \qquad (4—466)$$

unde i, h şi s reprezintă fracţiile triadelor isotactice ($\underline{ddd}$ sau $\underline{111}$), heterotactice ($\underline{dll}$, $\underline{ldd}$, $\underline{lld}$ sau $\underline{ddl}$) şi, respectiv, sindiotactice ($\underline{dld}$ sau $\underline{ldl}$). Factorii ce determină configuraţia în jurul atomului de carbon C(1) sînt doar interacţiunile sterice dintre substituenţii X şi Y ai unităţilor I şi II în starea de tranziţie ce precede formarea unei noi legături între C(1) şi noua moleculă de monomer ce se apropie, orice influenţă sterică a unităţilor III, IV ...VIII etc. fiind exclusă. În terminologia lui Bovey de plasare a unităţilor pe lanţ, respectiv $\underline{m}$ (mezo) şi $\underline{r}$ (racemic), ecuaţia (4—466) se rescrie [694, 695] :

$$\begin{aligned} i &= (\underline{mm}) = P^2_{\underline{m}} \\ h &= 2(\underline{mr}) = 2P_{\underline{m}}(1 - P_{\underline{m}}) = 2P_{\underline{m}}P_{\underline{r}} \\ s &= (\underline{rr}) = (1 - P_{\underline{m}})^2 = P^2_{\underline{r}} \end{aligned} \qquad (4—467)$$

unde $P_{\underline{m}} = (\underline{m}) = \sigma$.

În spiritul celor spuse mai sus, probabilitatea ($\underline{m}$) sau ($\underline{r}$) de aranjare a unităţii de monomer I faţă de unitatea II nu este influenţată de stereochimia plasării unităţilor III şi IV. În consecinţă, modelul de constituire continuă a lanţului de polimer se face prin trepte de tipul experimentului Bernoulli, i.e. probabilitatea procesului este dictată de evenimentul anterior [696].

Statistica Bernoulli nu mai corespunde însă proceselor de încatenare ionică și în aceste cazuri s-a recurs la probabilitățile lanțului de evenimente Markov (un lanț stocastic în care un set final de probabilități poate fi determinat dintr-un set inițial și unul de tranziție [697]). În conformitate cu mecanismul unui lanț Markov simplu (i.e. de ordinul întîi) [696], frecvența triadelor ($\underline{mm}$), ($\underline{mr}$) și ($\underline{rr}$) se exprimă astfel [694, 695]:

$$(\underline{mm}) = \frac{P_{\underline{m}/\underline{m}} P_{\underline{r}/\underline{m}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}}$$

$$(\underline{mr}) = \frac{2 P_{\underline{m}/\underline{r}} P_{\underline{r}/\underline{m}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}}$$

$$(\underline{rr}) = \frac{P_{\underline{r}/\underline{r}} P_{\underline{m}/\underline{r}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} \qquad (4-468)$$

unde $P_{\underline{m}/\underline{r}}$ reprezintă probabilitatea condițională ca unitatea de monomer să fie adiționată într-o configurație $\underline{r}$ la un capăt de lanț $\underline{m}$ (luîndu-se astfel în considerație și unitatea penultimă, III) etc.

Consistența tacticității pentru modelul de propagare Bernoulli îl constituie valoarea unitară a sumei celor două probabilități:

$$P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}} = 1 \qquad (4-469)$$

în timp ce valabilitatea statisticii Markov pentru același lanț de evenimente se determină din analiza tetradelor:

$$(\underline{mmm}) = \frac{(-1 - P_{\underline{m}/\underline{r}})^2 P_{\underline{r}/\underline{m}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{mm})^2}{(\underline{m})}$$

$$(\underline{mmr}) = \frac{2 P_{\underline{m}/\underline{r}} (1 - P_{\underline{m}/\underline{r}}) P_{\underline{r}/\underline{m}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{mm})\,(\underline{mr})}{(\underline{m})}$$

$$(\underline{mrm}) = \frac{P_{\underline{m}/\underline{r}} P_{\underline{r}/\underline{m}}^2}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{mr})^2}{4\underline{r}}$$

$$(\underline{mrr}) = \frac{2 P_{\underline{m}/\underline{r}} P_{\underline{r}/\underline{m}} (1 - P_{\underline{r}/\underline{m}})}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{mr})(\underline{rr})}{(\underline{m})}$$

$$(\underline{rmr}) = \frac{P_{\underline{m}/\underline{r}}^2 P_{\underline{r}/\underline{m}}}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{mr})^2}{4(\underline{m})}$$

$$(\underline{rrr}) = \frac{P_{\underline{m}/\underline{r}} (1 - P_{\underline{r}/\underline{m}})^2}{P_{\underline{m}/\underline{r}} + P_{\underline{r}/\underline{m}}} = \frac{(\underline{rr})^2}{(\underline{r})} \qquad (4-470)$$

Ca măsură alternativă și mai sigură a efectului penultim, deci a statisticii Markov de ordinul întîi, Chujo [698—700] a propus următoarea ecuație, în care ε_i reprezintă energia liberă de activare pentru reacția de adiție din care rezultă o triadă izotactică (ε_s și ε_h fiind definite similar pentru triadele sindiotactice și heterotactice):

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_i + \varepsilon_s - 2\varepsilon_h = -KT \ln (4\,is/h) \qquad (4-471)$$

Informații asupra efectului penultim se obțin astfel din dependența $\Delta\varepsilon = f(T)$.

În polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor cu catalizatori Ziegler-Natta structura asimetrică este stabilită la fiecare atom de carbon terţiar de pe lanţ. Stereochimia în jurul acestor atomi este însă controlată de configuraţia sterică a centrilor activi enantiomorfi ai catalizatorului [701].

Un model de structură asimetrică a centrilor activi a fost propus iniţial de Natta în 1958 [702]. Ulterior, din considerente de simetrie, s-a ajuns la concluzia că pe suprafaţa catalizatorilor izospecifici Ziegler-Natta sînt prezente un număr egal de centre active $\underline{R}$ şi $\underline{S}$ ce determină chiralitatea complexului π olefină-metal [703—707].

Pentru formarea structurilor izotactice prin controlul steric al catalizatorului, Fueno şi Furukawa [708—710] au propus relaţia :

$$P^{(\underline{d})}_{\underline{LD}} = P^{(\underline{d})}_{\underline{DD}} = 1 - P^{(\underline{d})}_{\underline{DL}} \qquad (4-472)$$

unde $P^{(\underline{d})}_{\underline{LD}}$ denotă probabilitatea reacţiei de adiţie a enantiomerului D din amestecul de monomeri la un lanţ crescător terminat cu o configuraţie L iar indicele $(\underline{d})$ indică chiralitatea centrului activ al catalizatorului. În conformitate cu mecanismul de control al centrilor activi enantiomorfi, $P^{(\underline{d})}_{\underline{LD}}$ trebuie să fie egal cu $P^{(\underline{d})}_{\underline{DD}}$, nefiind considerată nici o influenţă a stereochimiei ultimei unităţi de lanţ. Utilizînd probabilitatea de persistenţă $P^{(\underline{d})}_{\underline{DD}} = \sigma_2$, autorii au dedus următoarele ecuaţii :

$$\begin{aligned} (\underline{mm}) &= 1 - 3\sigma_2(1 - \sigma_2) \\ (\underline{mr}) &= 2\sigma_2(1 - \sigma_2) \\ (\underline{rr}) &= \sigma_2(1 - \sigma_2) \end{aligned} \qquad (4-473)$$

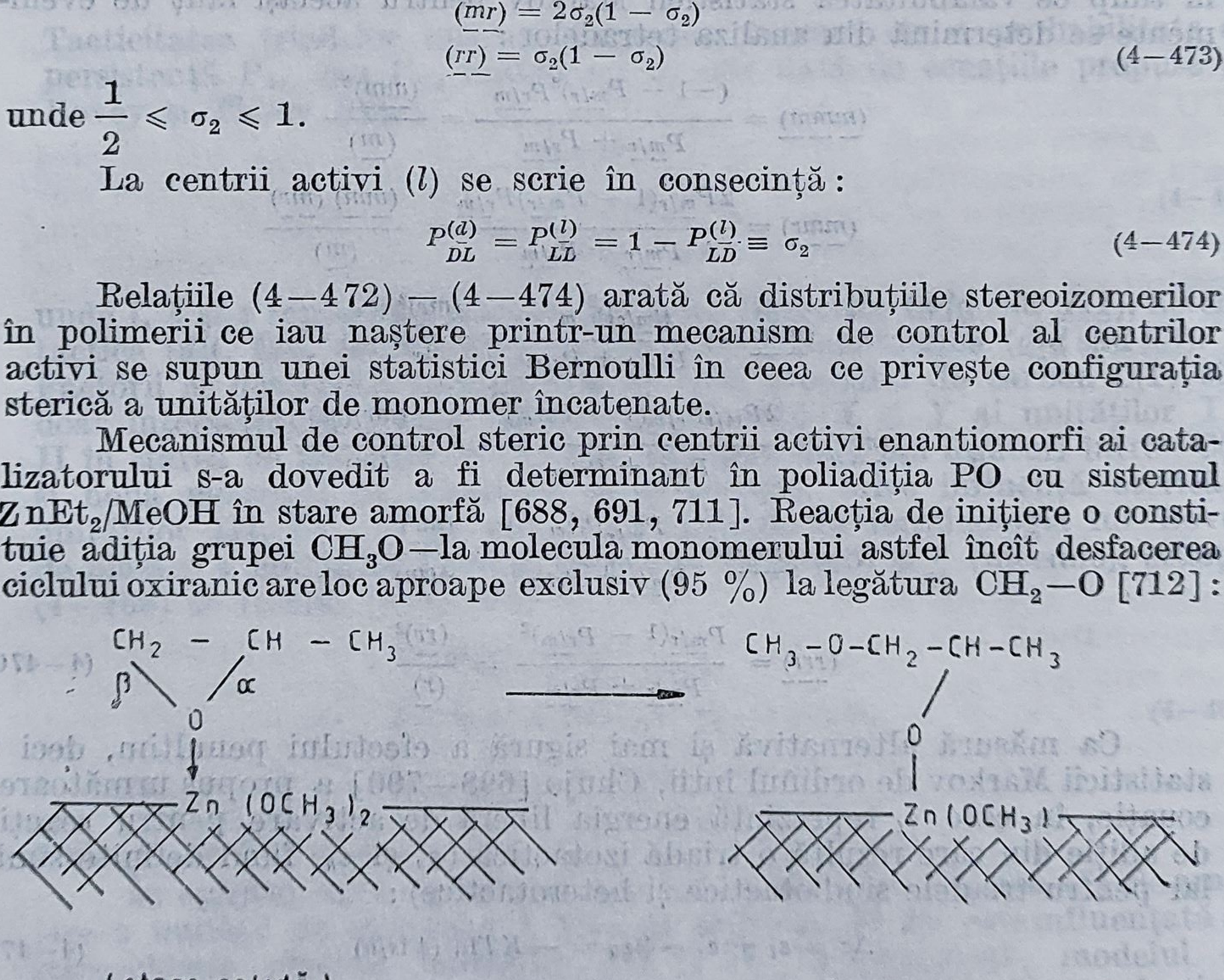
unde $\frac{1}{2} \leqslant \sigma_2 \leqslant 1$.

La centrii activi (l) se scrie în consecinţă :

$$P^{(\underline{d})}_{\underline{DL}} = P^{(\underline{l})}_{\underline{LL}} = 1 - P^{(\underline{l})}_{\underline{LD}} \equiv \sigma_2 \qquad (4-474)$$

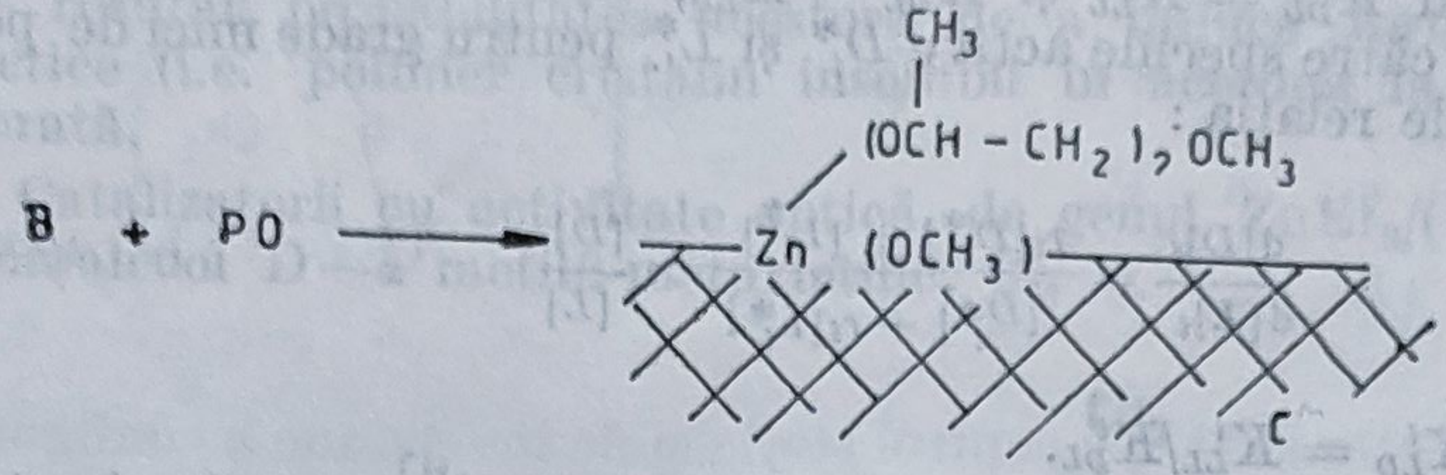
Relaţiile (4—472) — (4—474) arată că distribuţiile stereoizomerilor în polimerii ce iau naştere printr-un mecanism de control al centrilor activi se supun unei statistici Bernoulli în ceea ce priveşte configuraţia sterică a unităţilor de monomer încatenate.

Mecanismul de control steric prin centrii activi enantiomorfi ai catalizatorului s-a dovedit a fi determinant în poliadiţia PO cu sistemul $ZnEt_2/MeOH$ în stare amorfă [688, 691, 711]. Reacţia de iniţiere o constituie adiţia grupei CH_3O—la molecula monomerului astfel încît desfacerea ciclului oxiranic are loc aproape exclusiv (95 %) la legătura CH_2—O [712] :

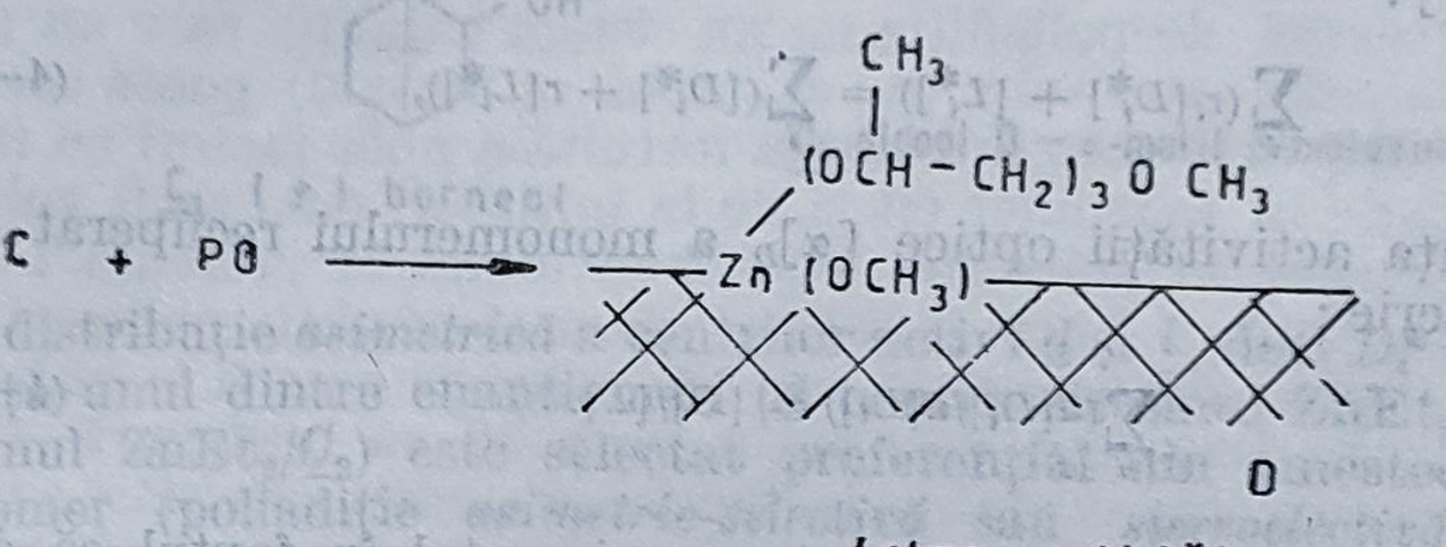


(4—475)

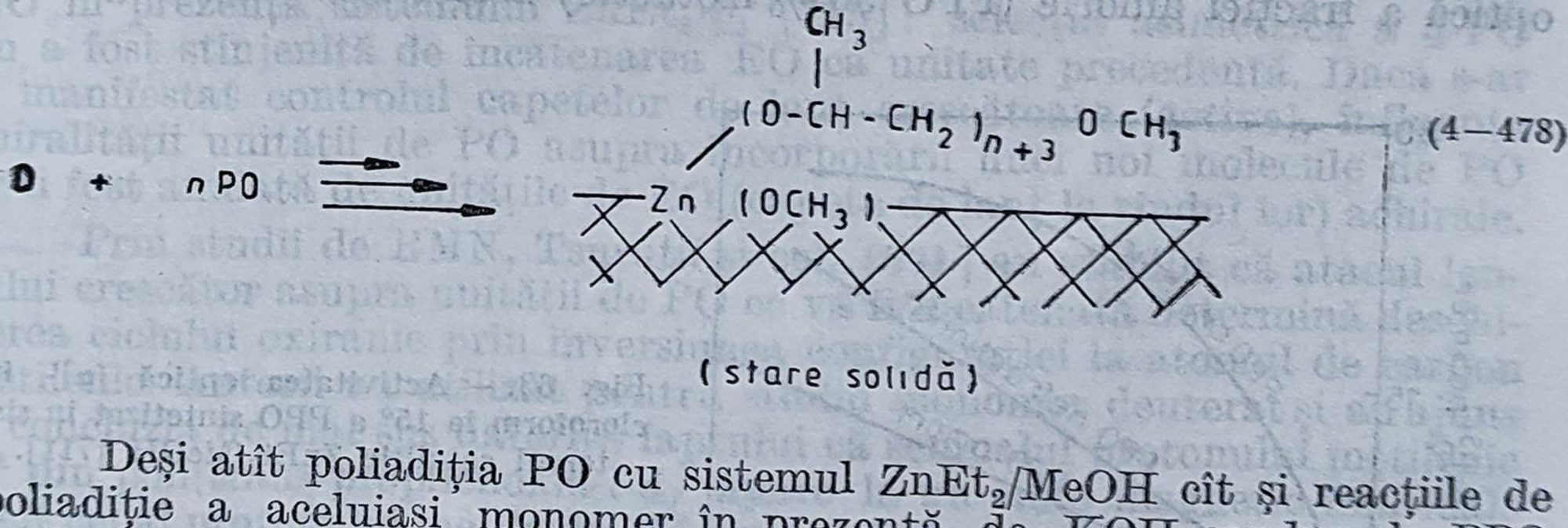
Treptele ulterioare dau însă naştere la intermediari cu reactivitatea mult mai mare ca cea a lui B, astfel încît odată, declanşate reacţiile de pe centrii activi ai catalizatorului solid, PO reacţionează preferenţial cu aceştia fără a se crea centri noi prin reacţia cu B :



(4—476)



(4—477)



(4—478)

Deşi atît poliadiţia PO cu sistemul $ZnEt_2$/MeOH cît şi reacţiile de poliadiţie a aceluiaşi monomer în prezenţă de KOH conduc la PPO optic inactiv (monomerul nereacţionat are aceeaşi activitate optică ca şi cel iniţial), produsul de reacţie în primul caz este cristalin (stereoregulat).

Pentru a interpreta rezultatele obţinute, autorii [711] au presupus existenţa a două grupe de centre enantiomorfe, una cu un oarecare grad de activitate *D* şi cealaltă cu acelaşi grad de activitate *L*. În conformitate cu controlul steric al centrilor enantiomorfi, reacţiile elementare de propagare la „copoliadiţia" enantiomerilor $\underline{d}$—PO şi $\underline{l}$—PO se pot exprima astfel [711] :

$$D_i^* + D \xrightarrow{K_{DD}^i} D_i^*, \quad D_i^* + L \xrightarrow{K_{DL}^i} D_i^*$$

$$L_i^* + D \xrightarrow{K_{LD}^i} L_i^*, \quad L_i^* + L \xrightarrow{K_{LL}^i} L_i^* \qquad (4-479)$$

unde D şi L denotă moleculele de monomer $\underline{d}$—PO şi respectiv $\underline{l}$—PO, D_i^* şi L_i^* sînt lanţuri de polimer în creştere cu un anumit grad $\underline{i}$ de capacitate rotatorie $\underline{d}$ sau, respectiv, $\underline{l}$, localizate la centrii activi ai catalizatorului, iar K_{DD}^i .... etc. reprezintă constantele de reacţie.

Presupunînd $K_{DD}^i = K_{LL}^i$ şi $K_{DL}^i = K_{LD}^i$, viteza de consum a monomerilor $\underline{d}$ şi $\underline{l}$ de către speciile active D_i^* şi L_i^*, pentru grade mici de poliadiţie, este dată de relaţia :

$$\frac{\mathrm{d}[D]_i}{\mathrm{d}[L]_i} = \frac{r_i[D_i^*] + [L_i^*]}{[D_i^*] + r_i[L_i^*]} \times \frac{[D]}{[L]} \qquad (4-480)$$

unde $r_i = K_{DD}^i/K_{LD}^i = K_{LL}^i/K_{DL}^i$.

Dacă se admite că centrii activi $\underline{d}$ şi $\underline{l}$ au o distribuţie simetrică, deci $[D_i^*] = [L_i^*]$:

$$\sum_i (r_i[D_i^*] + [L_i^*]) = \sum_i ([D_i^*] + r[L_i^*]), \qquad (4-482)$$

atunci echivalenţa activităţii optice $[\alpha]_D$ a monomerului recuperat şi a celui iniţial se scrie :

$$\sum_i (d[D_i]/\mathrm{d}[L_i]) = [D]/[L]. \qquad (4-483)$$

Relaţia (4—482) şi-a găsit suport experimental în faptul că după fracţionarea PPO, $[\alpha]_D$ a fracţiei cristaline (PPO, 93 % izotactic) a fost mai mare decît cea a polimerului nefracţionat în timp ce activitatea optică a fracţiei amorfe (PPO 50 % izotactic) a fost mai mică (fig. 63).

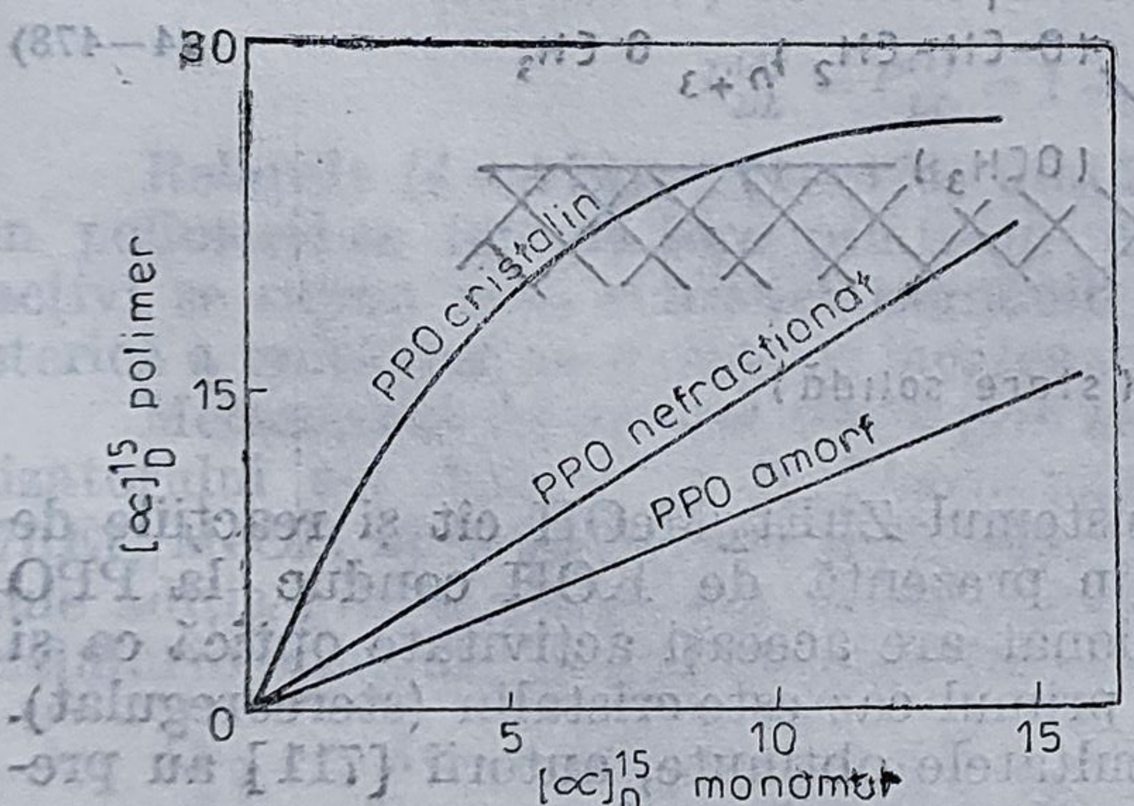


Fig. 63. — Activitatea optică $[\alpha]_D$ în cloroform la 15° a PPO sintetizat în sistemul catalitic $ZnEt_2$/MeOH [711].

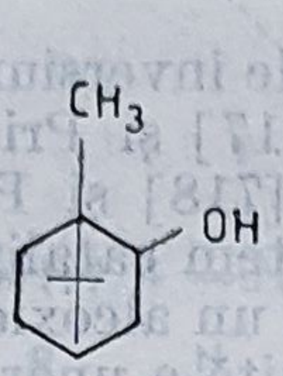
Acest rezultat indică faptul că enantiomerul D a fost selecţionat preferenţial în fracţia cristalină. Autorii au preparat, cu acelaşi sistem catalitic poli ($\underline{d}$—PO) practic optic pur, plecînd de la un conţinut de circa 80 % monomer $\underline{d}$—PO în amestecul iniţial de enantiomeri, rezultat ce reprezintă de asemenea o consecinţă a mecanismului de control steric al centrilor activi : pentru un raport $[D]/[L] > 1$, la centrii cu activitate $\underline{d}_i$ viteza de formare a legăturilor $D-D$ este întotdeauna mai mare ca cea a legăturilor $D-L$:

$$K^i_{DD}[D^*_i][D] > K^i_{DL}[D^*_i]\,[L] \qquad (4-484)$$

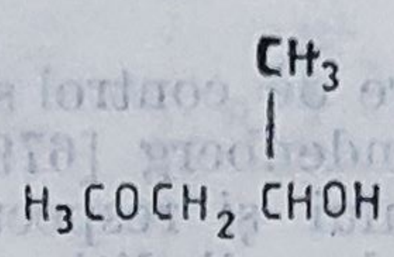
deoarece $K^i_{DD} > K^i_{DL}$

În același timp, la centrii cu activitate $\underline{l}_i$, viteza de heteropropagare, $K^i_{LD}[L^*_i]\,[D]$, este superioară celei de homopropagare $K^i_{LL}[L^*_i]\,[L]$ și, drept rezutat probabilitatea acestora de a induce formarea lanțurilor izotactice (i.e. polimer cristalin insolubil în acetonă la 0°C) este mult micșorată.

Catalizatorii cu activitate optică, de genul $ZnEt_2$/(+) borneol, $\underline{C}_1$, sau Zn/alcool D—α metil β-metoxietilic, $\underline{C}_2$,



$\underline{C}_1$ (±) borneol



$\underline{C}_2$ alcool O — α-metil β-metoxietilic

au o distribuție *asimetrică* a centrilor activi $\underline{d}$ și $\underline{l}$, deci $D^*_i \neq D^*_1$, și în consecință unul dintre enantiomeri ($\underline{d}$ pentru sistemul $ZnEt_2/\underline{C}_1$ și $\underline{l}$ pentru sistemul $ZnEt_2/\underline{C}_2$) este selectat preferențial din amestecul racemic de monomer (poliadiție *asimetric-selectivă* sau *stereoelectivă)* [689, 690, 713, 714].

Mecanismul de control steric al centrilor activi enantiomorfi din catalizator s-a verificat prin copoliadiția unui amestec racemic de PO și EO în prezența sistemului $ZnEt_2/\underline{C}_1$ [715]: selecția asimetrică a $\underline{d}$-PO nu a fost stînjenită de încatenarea EO ca unitate precedentă. Dacă s-ar fi manifestat controlul capetelor de lanț crescătoare (active), influența chiralității unității de PO asupra încorporării unei noi molecule de PO ar fi fost anulată de unitățile de EO (capete de lanț la rîndul lor) achirale.

Prin studii de RMN, Tsuruta și col. [691] au stabilit că atacul lanțului crescător asupra unității de PO ce va fi încatenată determină deschiderea ciclului oxiranic prin inversiunea configurației la atomul de carbon metilenic. Autorii au utilizat pentru studiu monomer deuterat și au ajuns la concluzia de mai sus datorită faptului că semnalul protonului metilenic H^A din poli(trans-propilenoxid-$\underline{l}$-$\underline{d}$) apare la un cîmp magnetic mai înalt decît cel al protonului metilenic H^B din unitățile de cis-PO-$\underline{l}$-$\underline{d}$ din polimer (fig. 64).

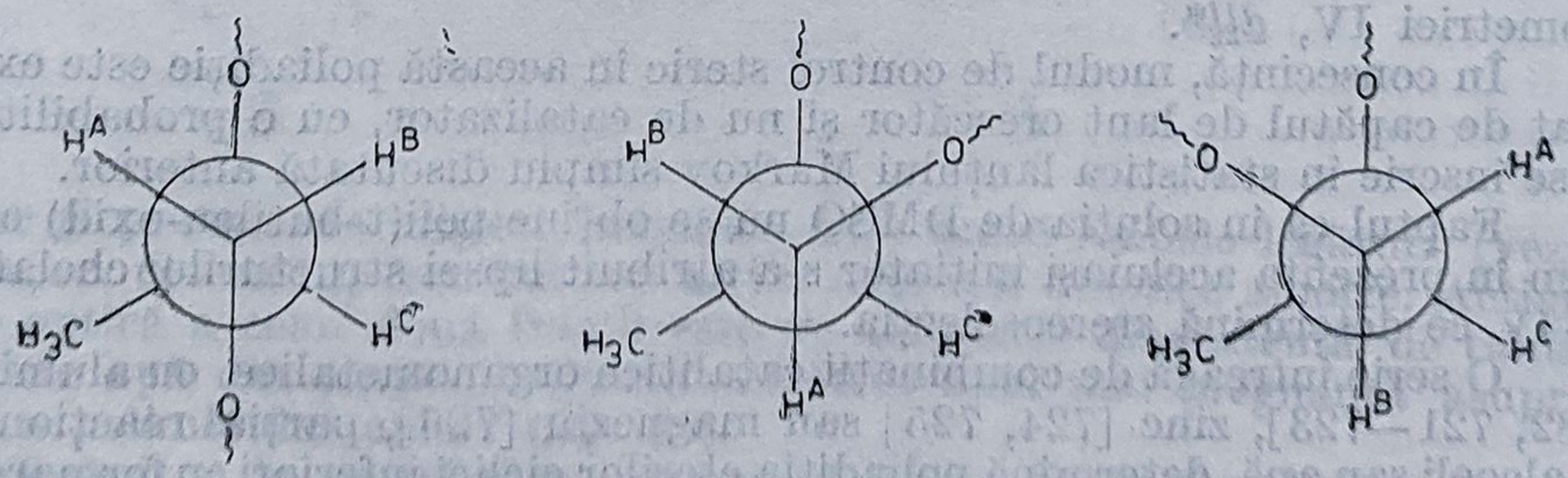
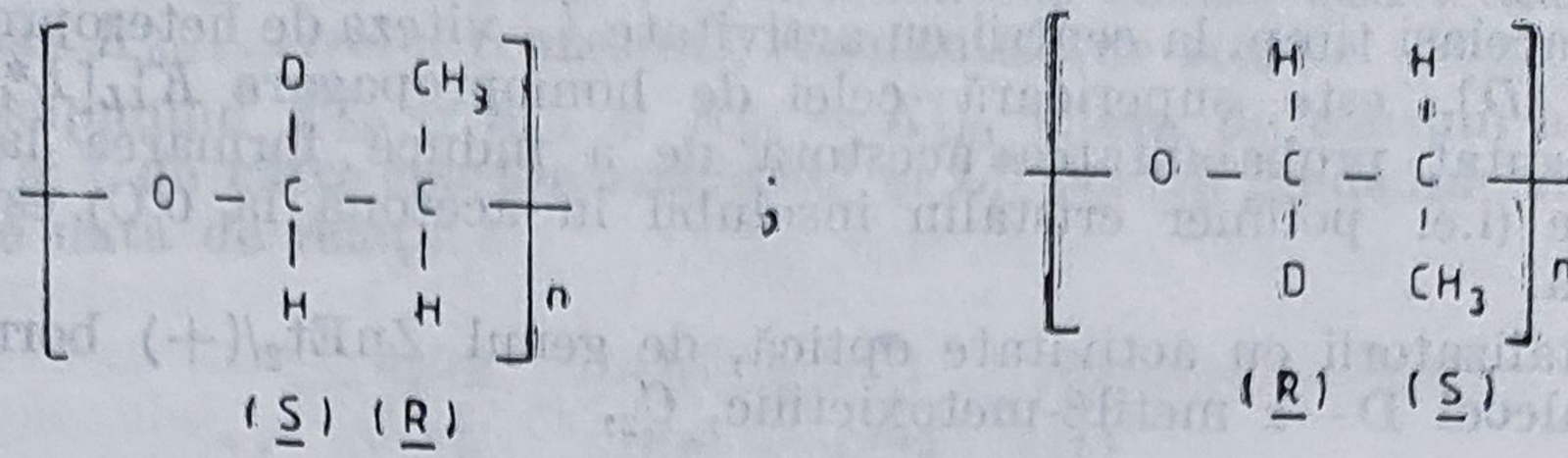


Fig. 64. — Conformațiile posibile ale poli(*R*-propilen oxid)ului [691].

Fracția cristalină a poli(trans-(*RS*)-propilen-oxid-*l*-*d*) este astfel compusă din macromolecule eritro diizotactice de genul următor :



Mecanisme similare de control steric și de inversiune a configurației au fost propuse de Vandenberg [679, 716, 717] și Price și col. pentru poliadiția buten-2-oxidului și respectiv EO [718] și PO [719].

Inițierea reacției de poliadiție cu un sistem catalitic care nu poate asigura stereocontrolul procesului (de exemplu un alcoxid) poate conduce la polimeri cristalini doar prin îmbinarea fortuită a unor factori cu implicație sterică atît de la monomer cît și de la inițiator, cum ar fi volumul substituenților. Astfel, la poliadiția *t*-butilenoxidului în prezența *t*-butoxidului de potasiu Price și Furie [720] au arătat că se obțin polimeri cristalini dacă procesul se desfășoară în masă și polieteri amorfi la utilizarea solvenților (DMSO). Deoarece este puțin probabil ca o singură specie activă să producă secvențe cristaline izotactice și sindiotactice fără a forma și secvențe atactice (amorfe), autorii au interpretat tacticitatea polieterului în termenii unor secvențe regulat alternante *izo-sin* de forma ...*ddlldd*ll... Asemenea secvențe heterotactice de monomer ce se încatenează au întotdeauna o configurație opusă unității penultime din lanț.

Cele două posibilități de creștere (~~*dd** și ~~*ll** sau ~~*dl** și ~~*ld**), prezentate în fig. 65, presupun o interacțiune ionică între anionul alcoxidic terminal și cationul de potasiu ce are două sau mai multe legături de coordinare cu atomii de oxigen eterici cei mai apropiați.

În aceste modele terminale (I și II), cele două cicluri condensate formează un unghi ascuțit (nu în planul reprezentării) dictat de cel al legăturii eterice, iar din considerente sterice, I și II reprezintă și cele mai favorabile geometrii, avînd grupa α-t-butil în *trans* față de ciclul adiacent. Modelul III reprezintă de fapt modelul II fără unitatea de monomer antepenultimă.

Dacă se presupune că, în loc de monomer *l*, *M*(*l*), se adiționează la I izomerul *M*(*d*) va rezulta o geometrie *ddd**, deci o secvență *izo-izo* nefavorabilă ce ar implica o interacțiune α-cis-t-butil/β-cis-t-butil. În mod similar o secvență *sin-izo* este mai probabilă decît una *sin-sin* la formarea geometriei IV, *dll**.

În consecință, modul de control steric în această poliadiție este exercitat de capătul de lanț crescător și nu de catalizator, cu o probabilitate ce se înscrie în statistica lanțului Markov simplu discutată anterior.

Faptul că în soluția de DMSO nu se obține poli(t-butilen-oxid) cristalin în prezența aceluiași inițiator s-a atribuit lipsei structurilor chelatice I—IV ce determină stereoselecția.

O serie întreagă de combinații catalitice organometalice cu aluminiu [682, 721—723], zinc [724, 725] sau magneziu [726], parțial reacționate cu alcooli sau apă, determină poliadiția eterilor ciclici inferiori cu formare de poli(alchilenoxizi) stereoregulați și mase moleculare înalte.

Un dualism al reacţiilor de propagare, prin mecanisme cationice sau coordinative, s-a observat în multe sisteme de acest gen [727—733]. De exemplu, la poliadiţia (*R*)-PO iniţiată de sistemul $ZnEt_2/H_2O$ (raport

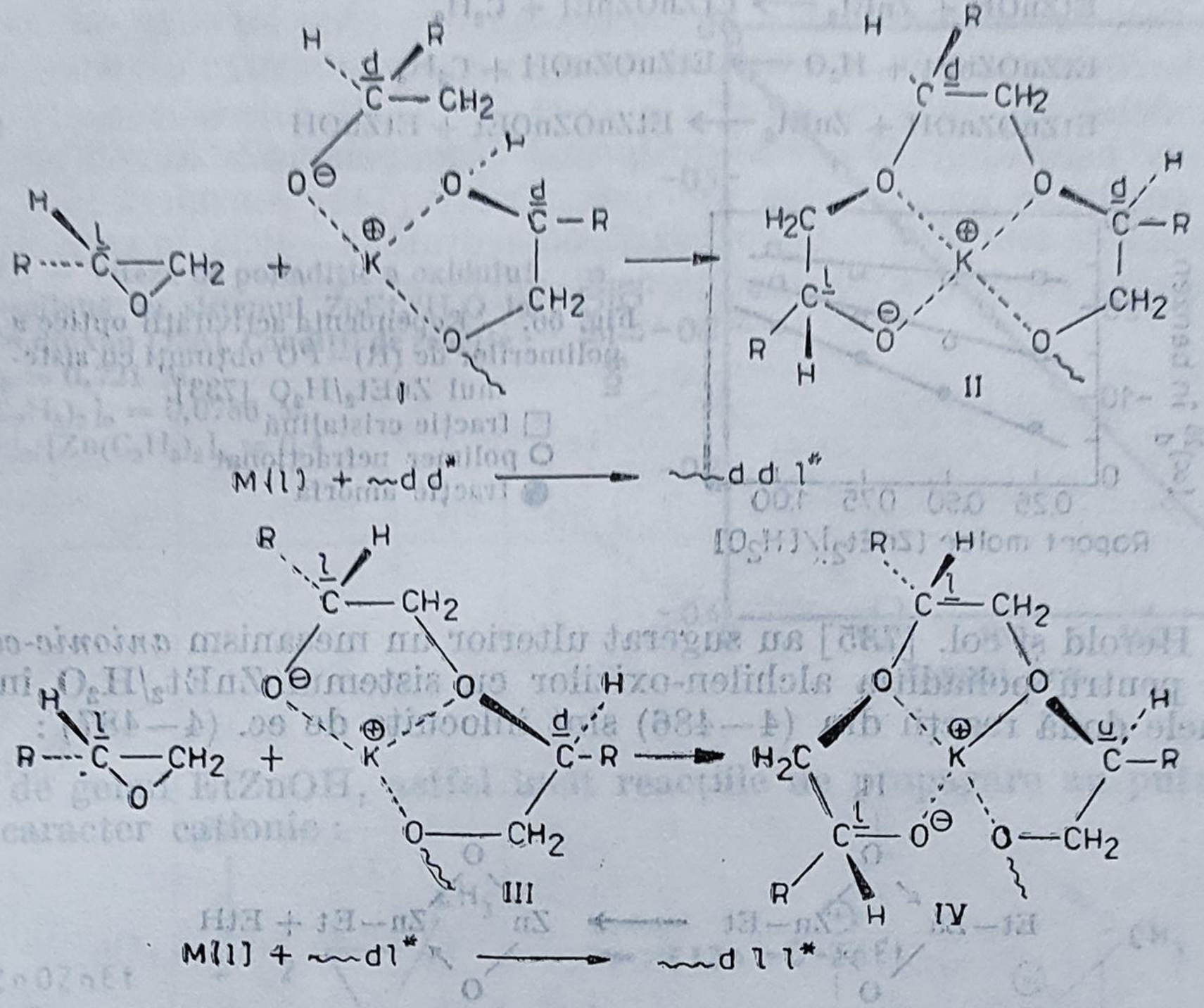
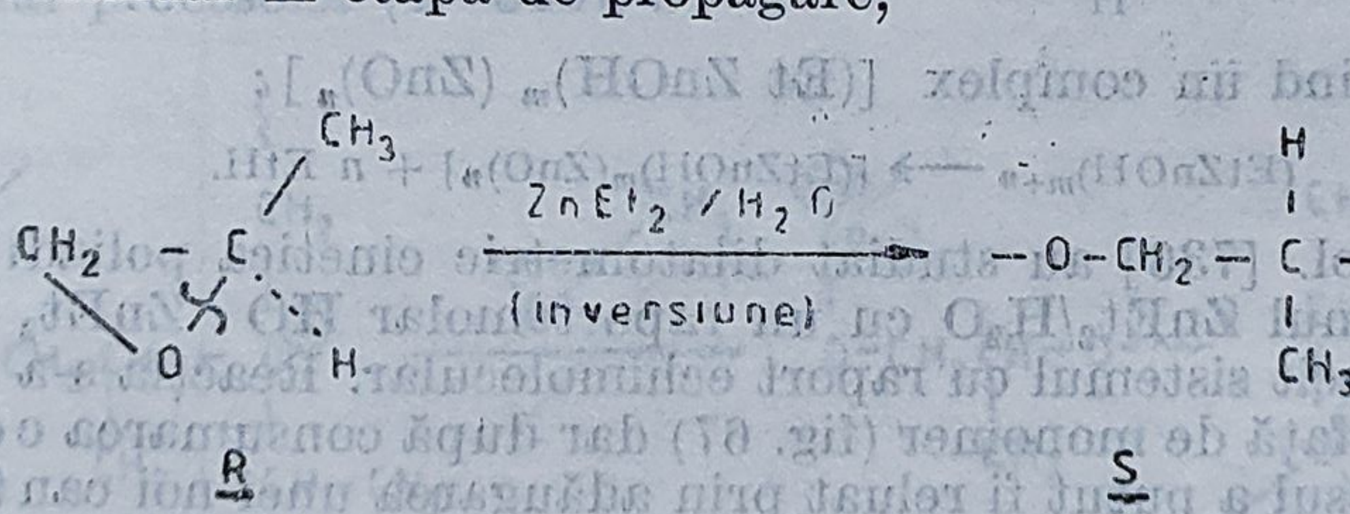


Fig. 65. — Model pentru formarea secvenţelor heterotactice la poliadiţia în masă a *t*-butilen oxidului iniţiată de *t*-butoxid de potasiu [720].

molar 1/0,5) [732, 733], activitatea optică a fracţiei amorfe a fost mult scăzută faţă de cea a polimerului cristalin datorită faptului că pe lîngă ruperea legăturii $O—CH(CH_3)$ din monomer (fracţiile cristaline apar prin sciziunea legăturilor $O—CH_2$ cf. ec. (4—475)) cu inversiunea atomului de carbon secundar în etapa de propagare,



(4—485)

au loc şi procese de iniţiere cationice care atacă ambele legături (vezi, de ex., ec. (4—425)), formîndu-se astfel structuri atactice amorfe. Activitatea optică a celor două fracţii este de asemenea dependentă de cantitatea de apă din sistem, influenţa acesteia fiind mai pregnantă asupra $[\alpha]_D^{20}$ a polimerului amorf (fig. 66).

Referitor la activitatea sistemului $ZnEt_2/H_2O$, Furukawa şi col. [734] au propus, pe baza analizei elementare a produsului de reacţie al

celor două componente ($C_4H_{10,1}O_{2,8}$), următorul șir de relații ce indică drept specie activă un amestec de EtZnOZnEt, EtZnOZnOH și EtZnOH :

$$ZnEt_2 + H_2O \longrightarrow Et\,ZnOH + C_2H_6$$

$$EtZnOH + ZnEt_2 \longrightarrow EtZnOZnEt + C_2H_6$$

$$EtZnOZnEt + H_2O \longrightarrow EtZnOZnOH + C_2H_6$$

$$EtZnOZnOH + ZnEt_2 \longrightarrow EtZnOZnOEt + EtZnOH \qquad (4-486)$$

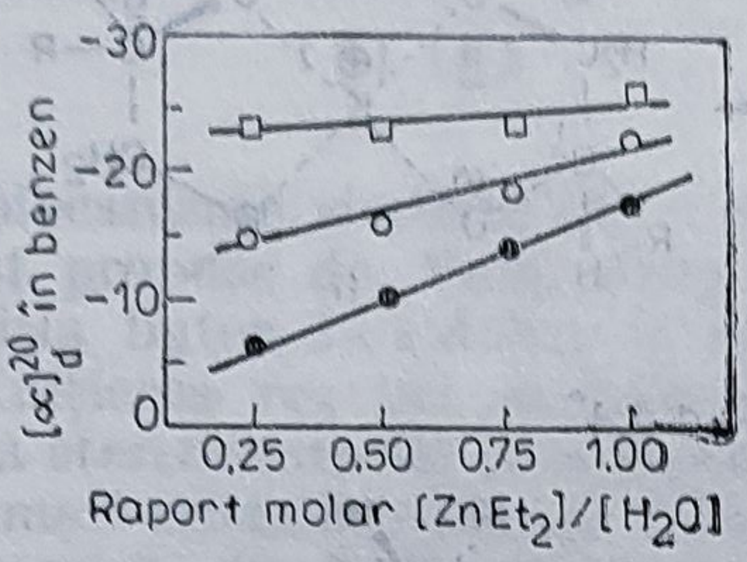
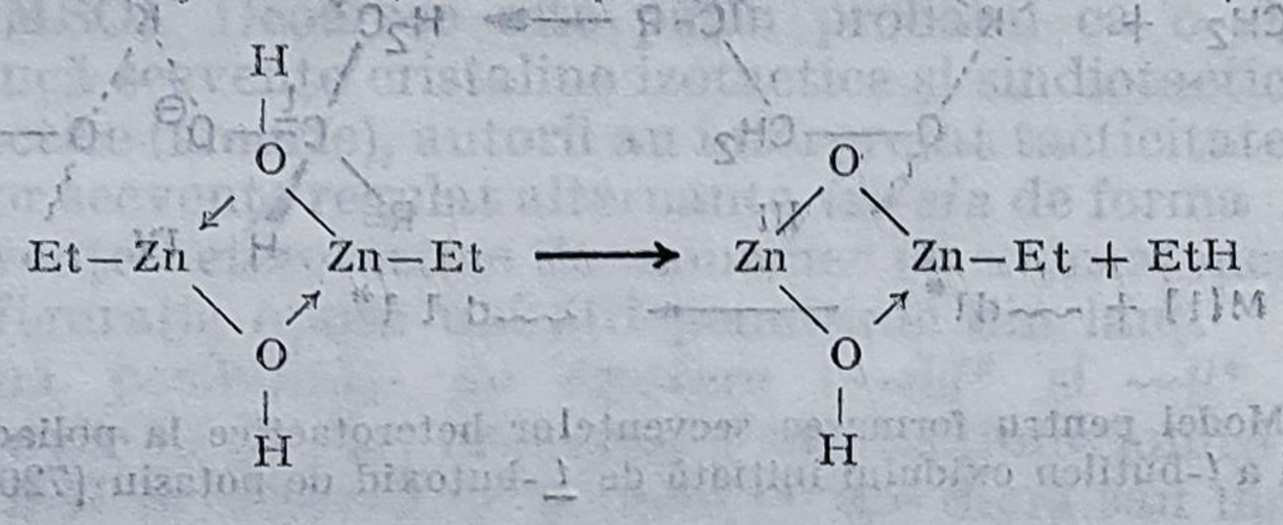
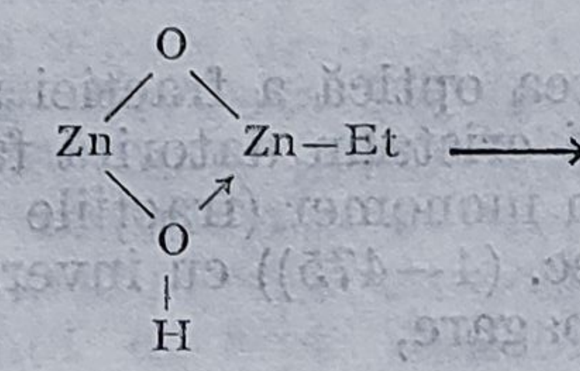


Fig. 66. — Dependența activității optice a polimerilor de (R)—PO obținuți cu sistemul $ZnEt_2/H_2O$ [733].
□ fracție cristalină
○ polimer nefracționat
● fracție amorfă

Herold și col. [735] au sugerat ulterior un mecanism *anionic-coordinativ* pentru poliadiția alchilen-oxizilor cu sistemul $ZnEt_2/H_2O$ în care ultimele două reacții din (4—486) sînt înlocuite de ec. (4—487) :





$$\longrightarrow 2ZnO + EtH \qquad (4-487)$$

speciile active fiind un complex $[(Et\,ZnOH)_m\,(ZnO)_n]$:

$$(EtZnOH)_{m+n} \longrightarrow [(EtZnOH)_m(ZnO)_n] + n\,EtH. \qquad (4-488)$$

Booth și col. [736] au studiat dilatometric cinetica poliadiției PO, inițiată de sistemul $ZnEt_2/H_2O$ cu un raport molar HO : $ZnEt_2$ de 0,4, mult mai acid decît sistemul cu raport echimolecular. Reacția s-a dovedit a fi de ordinul I față de monomer (fig. 67) dar după consumarea completă a acestuia, procesul a putut fi reluat prin adăugarea unei noi cantități de PO. Această activitate prelungită a speciilor active a indicat caracterul „viu" al reacțiilor, distribuția mare a maselor moleculare ale polimerului, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3$, a limitat înscrierea unitară a procesului într-o „poliadiție vie" (caz în care polimolecularitatea ar fi trebuit să fie aproape unitară [737, 738]; pentru o desfășurare *cvasivie*, gradul de distribuție $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1$ rămîne de asemenea o condiție [738, 739].

Pentru a explica apariția polimerilor cu masă moleculară diferită (oligomeri cu $\bar{M}_w \sim 300$ au fost identificați pe tot parcursul reacției),

s-a apreciat că în proces acţionează două specii catalitice distincte, dintre care una în concentraţie foarte mică. Deoarece la prepararea catalizatorului s-a utilizat $ZnEt_2$ în exces, s-a presupus a fi lipsă speciile cu grupe hidro-

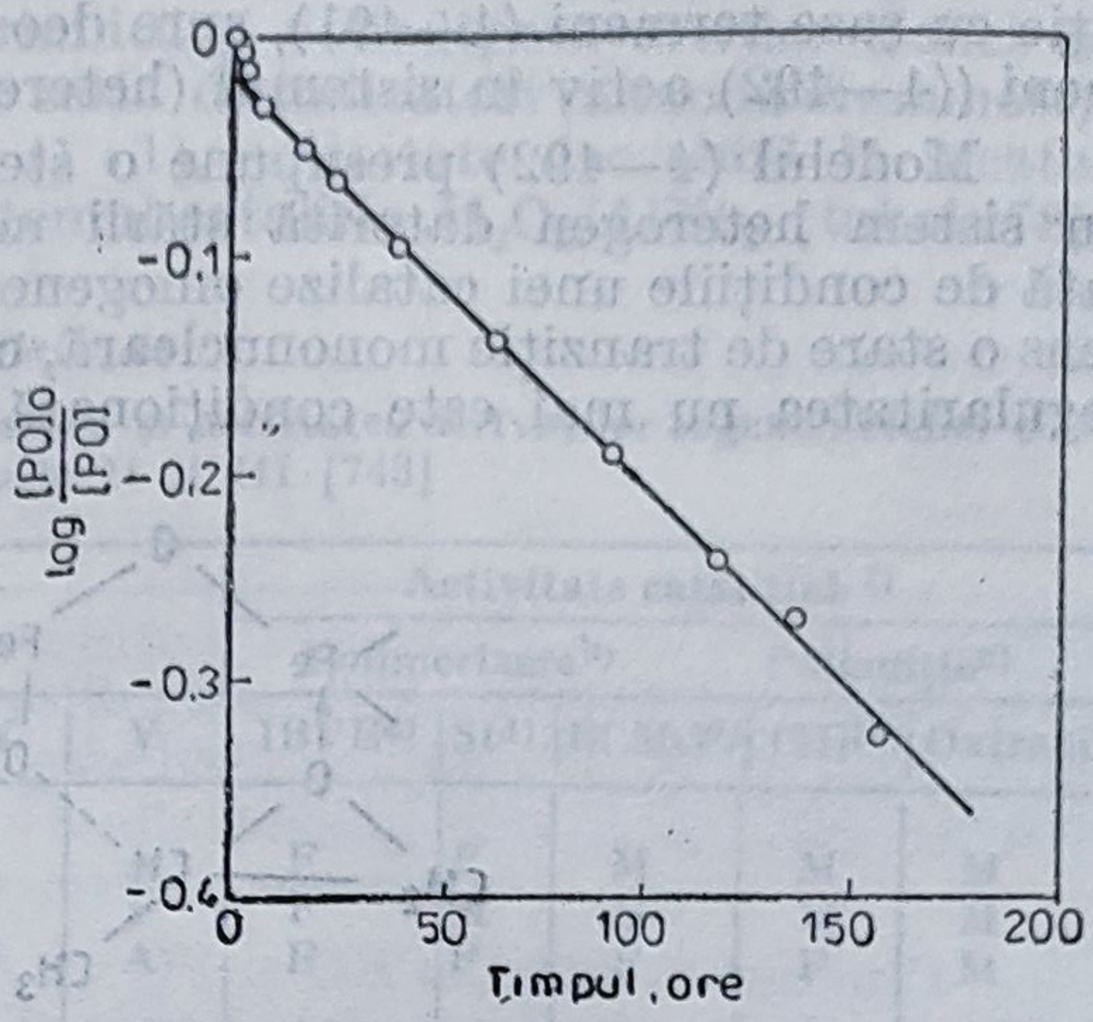
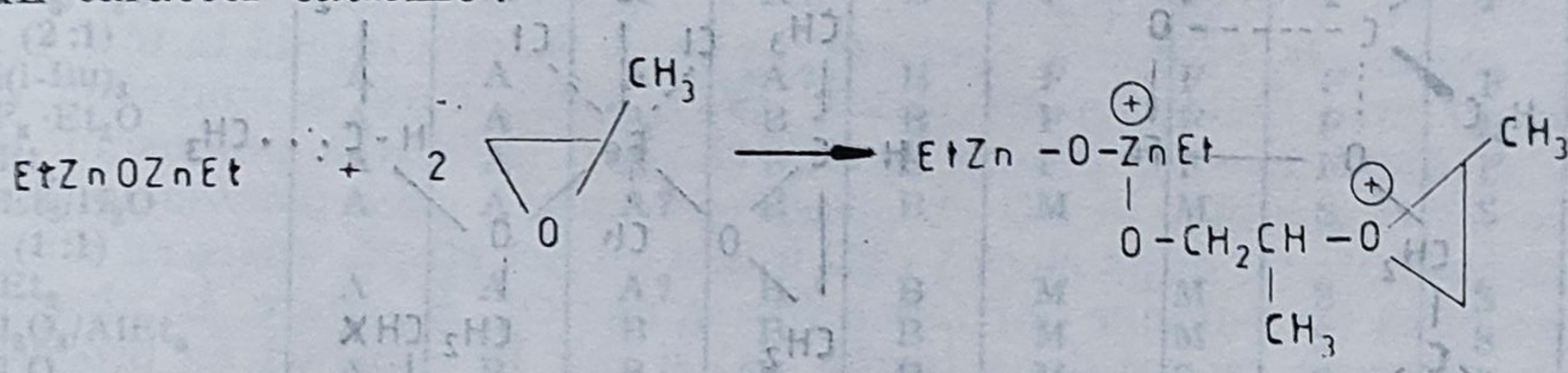


Fig. 67. — Viteza de poliadiţie a oxidului de propilenă cu sistemul $ZnEt_2/H_2O$ la 61°C în dioxan [736]. Condiţii de reacţie :
$[PO]_0 = 0{,}721$ M
$[Zn(C_2H_5)_2]_0 = 0{,}0786$ M
$[H_2O]_0/[Zn(C_2H_5)_2]_0 = 0{,}4$

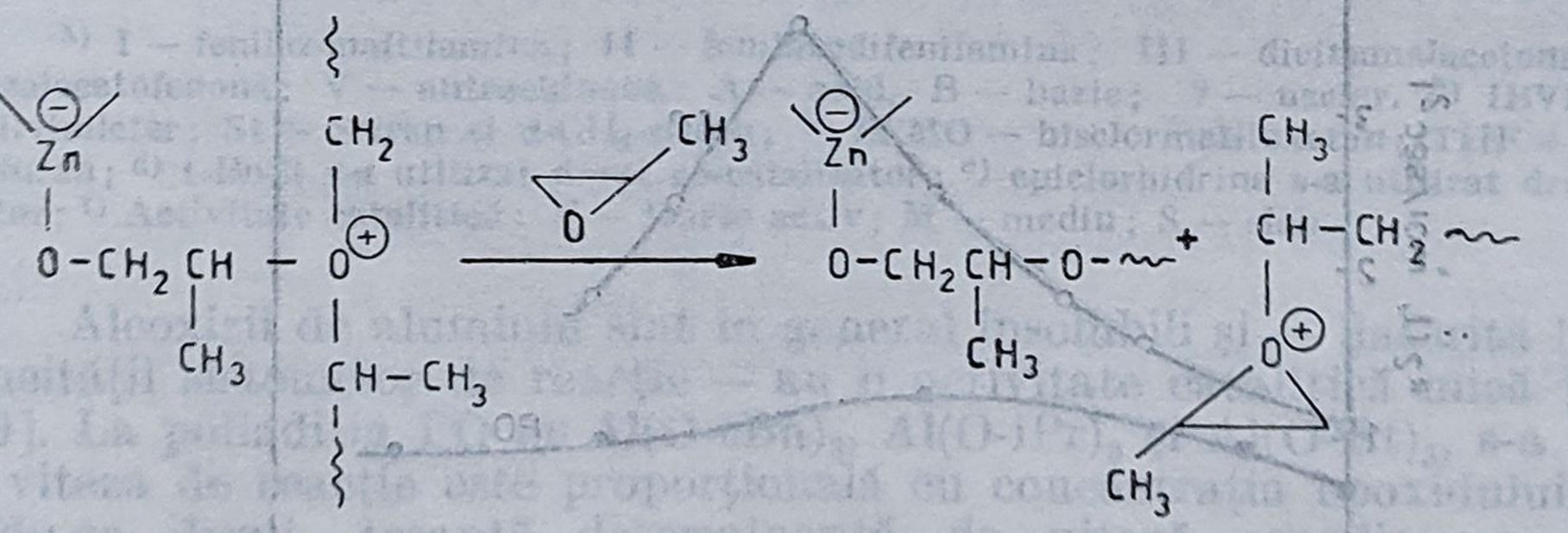
xil, de genul EtZnOH, astfel încît reacţiile de propagare au putut avea un caracter cationic :



(4—489)

Această primă specie poate conduce prin ciclizare intramoleculară la un telomer ciclic care se recombină cu contraionul negativ şi formează $EtZnO(C_3H_6O)_nZnEt$.

Solvatarea atomului de oxigen de pe lanţ induce scindarea acestuia (similar proceselor (4—345)) :



(4—490)

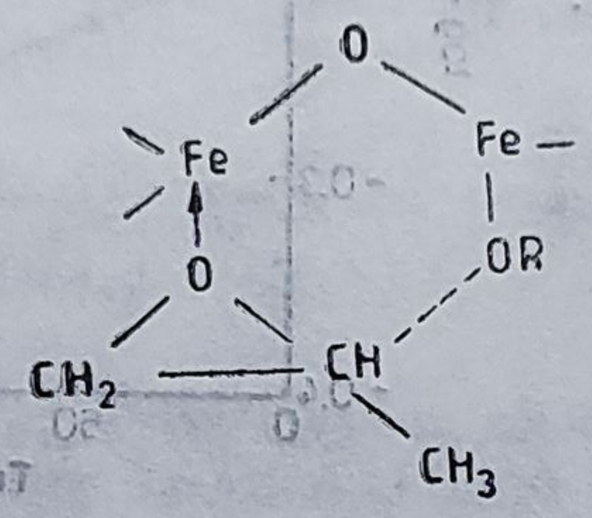
Procesele secundare inevitabile, conduc astfel la lărgirea distribuţiei $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, fără a afecta activitatea „vie" a lanţurilor crescătoare (controlul steric fiind exercitat de catalizator).

Efectul apei asupra poliadiţiei expoxizilor cu sistemul $FeCl_3$-epoxid pare a fi, cel puţin în cazul EO, major la un raport molar $H_2O : FeCl_3 = 1$

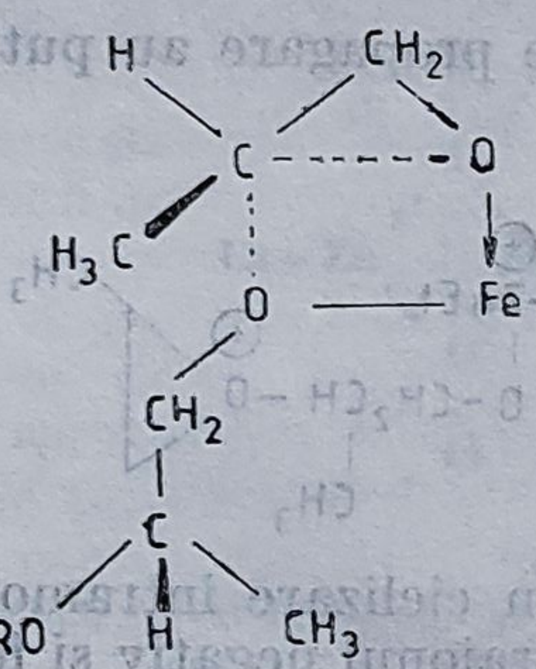
(fig. 68) ; prezenţa apei în sistem determină atît creşterea vitezei de poliadiţie (k_2) cît şi mărirea fracţiei cristaline de polialchilenoxid [740].

Specia catalitică activă se consideră Fe—O—Fe, iar procesul de propagare ca fiind binuclear prin intermediul complexului ciclic de tranziţie cu şase termeni (4—491), spre deosebire de complexul cu patru termeni ((4—492) activ în sistemul (heterogen sau omogen) fără apă [741].

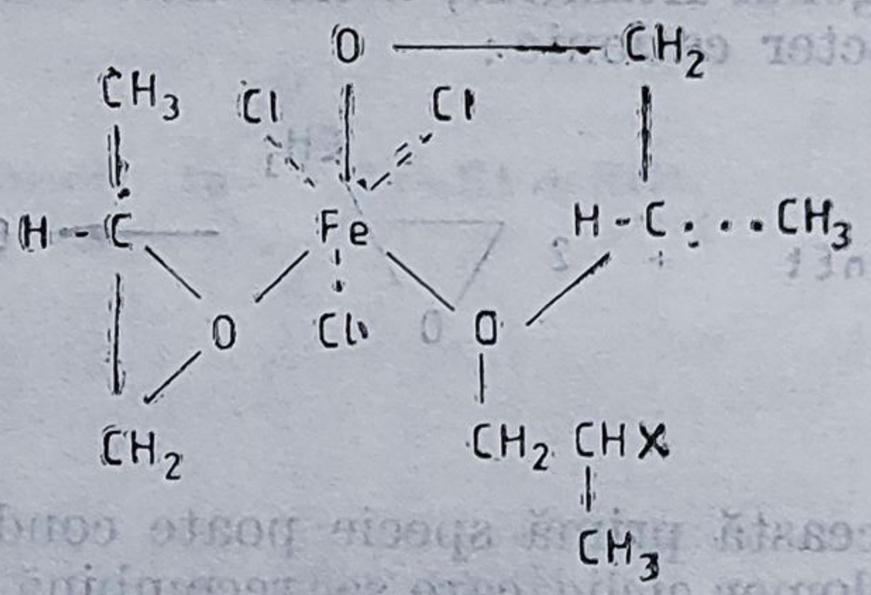
Modelul (4—492) presupune o stereospecificitate mai mare pentru un sistem heterogen datorită stării mai „comprimate" a complexului faţă de condiţiile unei catalize omogene. Corey [742] consideră în acelaşi sens o stare de tranziţie mononucleară, octaedrală (4—493), în care stereoregularitatea nu mai este condiţionată de heterogeneitate.



(4—491)



(4—192)



(4—493)

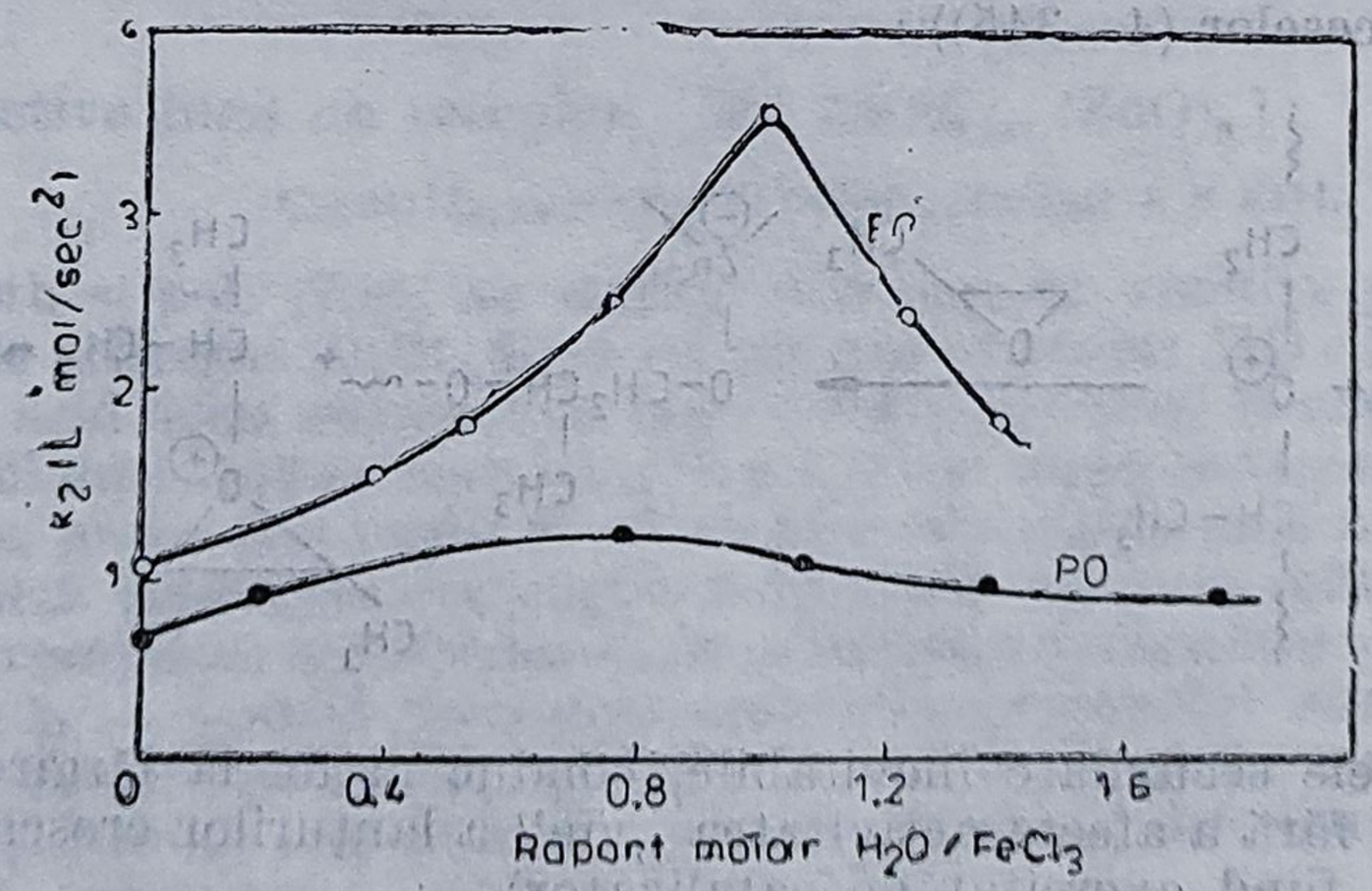


Fig. 68. — Efectul apei asupra poliadiţiei epoxizilor 1,2 cu sistemul catalitic $FeCl_3$/epoxid [740].

Sistemele catalitice ce conţin legături Al-O sau B-O sînt mult mai acide decît catalizatorii corespunzători cu Zn şi în consecinţă mecanismul de coordinare a monomerilor are un caracter cationic pronunţat.

Furukawa şi col. [743] au corelat activitatea compuşilor organometalici în reacţiile de polimerizare vinilică şi poliadiţie a eterilor ciclici cu aciditatea relativă determinată cu o serie de indicatori (metoda Hammett). În afară de sistemul $ZnEt_2 : H_2O$ (1 : 1), activitate deosebită la încatenarea alchilenoxizilor manifestă sistemul catalitic $Al_2O_3/AlEt_3$ (tabela 78).

Tabela 78

Activitatea catalitică în reacţiile de încatenare şi aciditatea derivaţilor organometalici cu metale din grupele II şi III [743]

Sistemul catalitic	Indicator[a]					Activitate catalitică [f]				
						Polimerizare[b]		Poliadiţie[c]		
	I	II	III	IV	V	IBVE[d]	St[d]	BCMO[e]	THF[e]	Oxirani
$AlEt_2Cl$	A	A	A	A	A	F	F	M	M	M
$AlEtCl_2$	A	A	A	A	F	F	M	M	M	M
$AlEt_3/H_2O$ (1 :1)	A	A	A	A	A	F	F	F	F	M
$AlCl_3$	A	A	Q	A	B	F	F	M	M	M
$AlEt_3/H_2O$ (2 :3)	A	A	A	A?	B	F	F	M	S	M
$AlEt_3/H_2O$ (2 :1)	A	A	A	A?	B	F	F	F	F	M
$Al(i\text{-}Bu)_3$	A	A	A	A?	B	F	F	F	F	M
$BF_3 \cdot Et_2O$	A	A	A	B	B	F	F	F	F	M
$AlEt_3$	A	A	A	B	B	F	F	F	F	M
$ZnEt_2/H_2O$ (1 :1)	A	A	A?	B	B	M	M	S	S	F
$ZnEt_2$	A	A	A?	B	B	M	M	S	S	M
$\gamma Al_2O_3/AlEt_3$	A	B	B	B	B	M	M	S	S	F
γAl_2O_3	A	B	B	B	B	M	S	S	S	M
EtMgBr	B	B	B	5	B	M	S	S	S	M
$Al(OEt)Et_2$	B	B	B	B	B	S	S	S	S	M
$Al(OEt)_3$	B	B	B	B	B	S	S	S	S	M
$Zn(OEt)_2$	B	B	B	B	B	S	S	S	S	M
$B(n\text{-}Bu)_3$	B	B	B	B	B	S	S	S	S	S

[a] I — fenilazonaftilamina; II — fenilazodifenilamina; III — dicinamalacetona; IV — benzalacetofenona; V — antrachinona; A — acid, B — bazic; ? — neclar. [b] IBVE — izobutilvinileter; St — Stiren şi α-CH_3-stiren; [c] BCMO — bisclormetiloxetan; THF — tetrahidrofuran; [d] t-BuCl s-a utilizat drept co-catalizator; [e] epiclorhidrina s-a utilizat drept promotor; [f] Activitate catalitică: F — foarte activ; M — mediu; S — slab.

Alcoxizii de aluminiu sînt în general insolubili şi — datorită heterogeneităţii sistemelor de reacţie — au o activitate catalitică mică [744—749]. La poliadiţia PO cu $Al(O\text{-}tBu)_3$, $Al(O\text{-}iPr)_3$ şi $Al(O\text{-}Et)_3$, s-a arătat că viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia epoxidului, indicîndu-se drept treaptă determinantă de viteză coordinarea monomerului la atomul de Al [749]. Ordinul de reacţie, dependent atît de natura alcoxidului cît şi de polaritatea mediului, sugerează grade diferite de asociere (de ex. dimeri) a speciilor active (tabela 79).

Activitatea alcoxizilor de aluminiu este crescută mult la adăugarea în sistem a acizilor Lewis, de ex. $ZnCl_2$ [717, 745, 747, 749—751].

Tabela 79

Poliadiția oxidului de propilenă la 70°C în diferiți solvenți catalizată de alcoxizi de aluminiu, $Al(OR)_3$ [749]

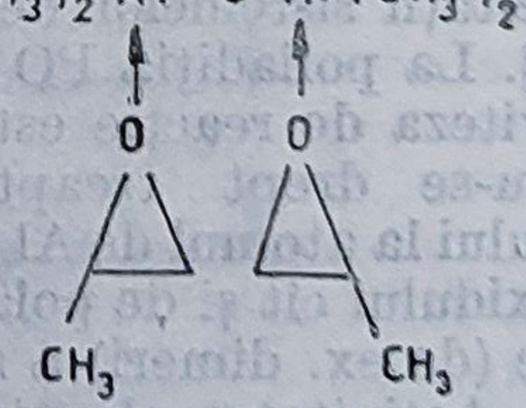
S	Constanta de viteză[a] K_1 (hr^{-1})			Ordinul cinetic[b] x		η_{sp}/C[c]	
	ATB	AIP	AE	ATB	AIP	ATB	AIP
Nitrobenzen	17,3	12,9	1,85	1,0	1,0	1,98	1,68
Tetraclorură de carbon	14,2	9,3	1,28	0,8[d]	0,6	2,84	2,15
Toluen	11,5	6,8	1,04	0,7	0,4	3,81	3,31

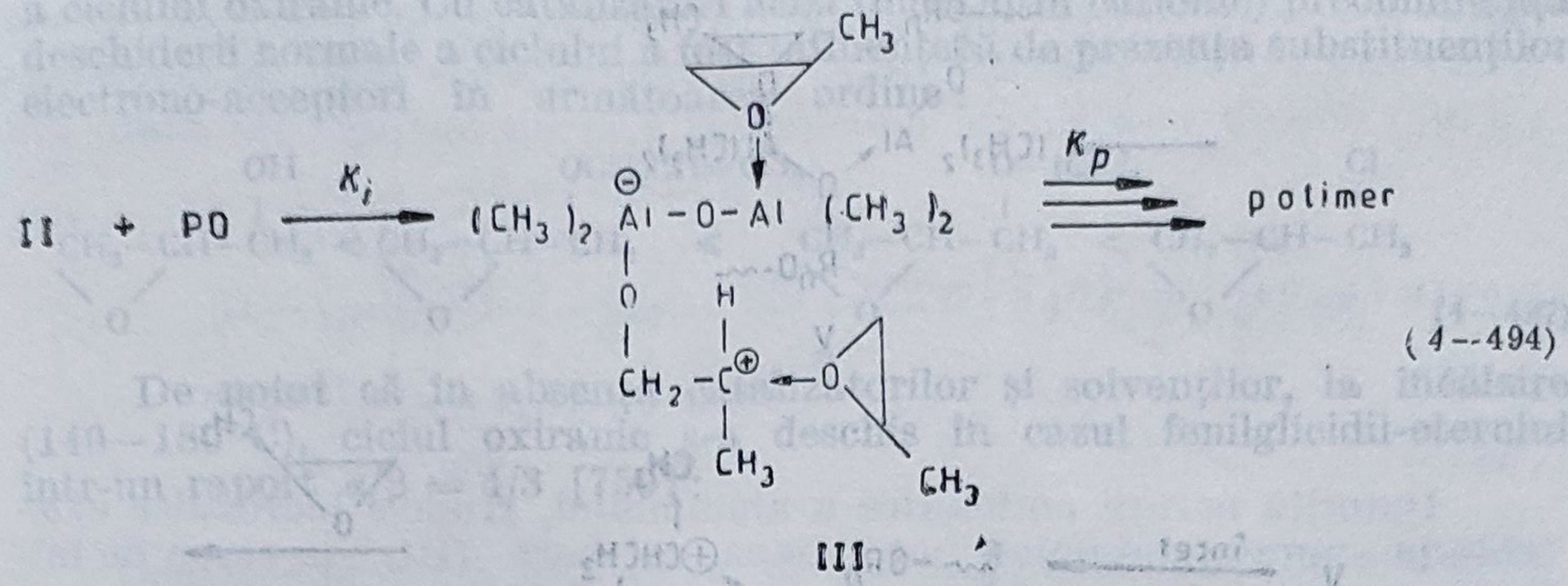
a) ATB = $Al(O\text{-}tBu)_3$; AIP = $Al(O-iPr)_3$; AE = $Al(Et)_3$
b) $[PO]_0 = 3{,}8$ M; $[Al(OR)_3] = 0{,}18$ M; $d[PO]/dt = K_1[PO] = K_2[Al(OR)_3]^x[PO]$;
c) Determinat în benzen la 30°C;
d) Parțial insolubil în sistem.

Cinetica poliadiției EO și PO cu AlR_3 (R = alchil) este de asemenea influențată de adiția acizilor Lewis și de modificarea temperaturii [752, 753]. Activitatea catalitică a AlR_3 se mărește considerabil la adăugarea în sistem a unor cantități controlate de apă. Colclough și col. [680, 682, 754] au împărțit procesul poliadiției PO cu $Al(CH_3)_3$ în două sau trei etape succesive astfel: în prezența apei are loc (a) o reacție rapidă la 0° C formîndu-se în principal telomeri ciclici, $\overline{M}_w \sim 1000$, care la conversie de circa 20% (după 15 ore) practic încetează; (b) încălzirea produsului de reacție la 80° C conduce la PO cu masă moleculară mică (conversie 30—40% față de PO); (c) după circa 1 oră, într-o ultimă etapă, apare cu viteză de reacție mică un polimer parțial stereoregulat cu $\overline{M}_w$ mare. În absența apei s-au observat numai două trepte, (a) și (b). În contrast cu procesul de formare a EtZn—O—ZnEt din $ZnEt_2$ (neasociat) și H_2O (ec. (4—486)), în cazul de față apariția speciei I (ec. (4—494)) din Al_2R_6 (dimeri) este rapidă iar aciditatea atomului de Al este crescută (tabela 78) față de AlR_3. În consecință, viteza reacției de deschidere a ciclului oxiranic (K_i) coordinat la atomul de Al este de circa 10 ori mai mare în condiții umede:

$$Al_2(CH_3)_6 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{I}}{(CH_3)_2Al\text{-}O\text{-}Al(CH_3)_2} + 2CH_4$$

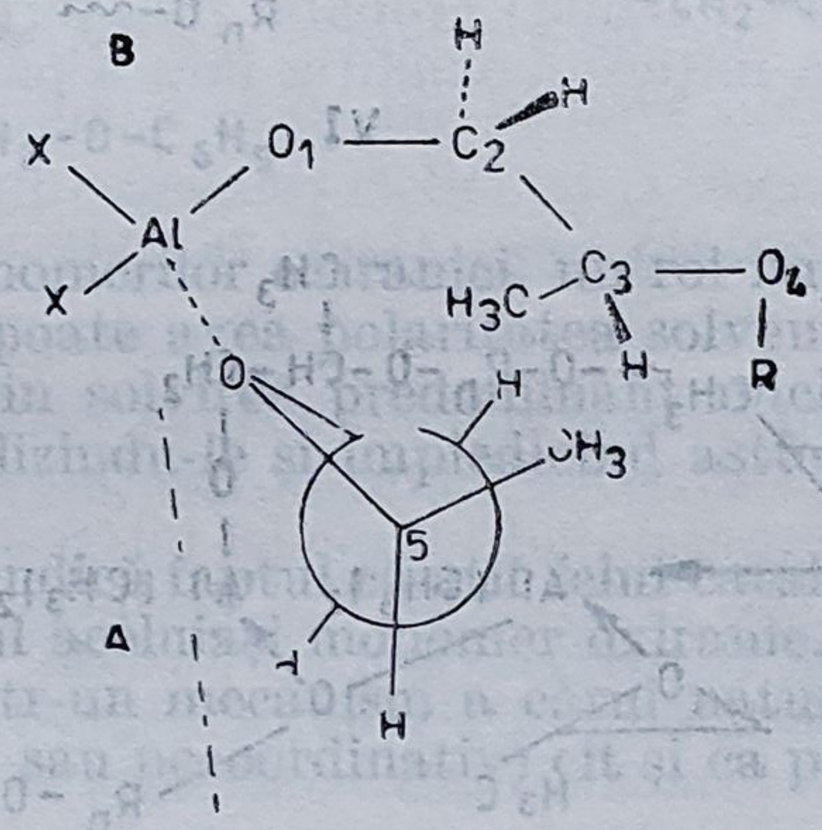
$$(CH_3)_2Al\text{-}O\text{-}Al(CH_3)_2 + 2\,PO \longrightarrow \underset{\text{II}}{(CH_3)_2Al\text{-}O\text{-}Al(CH_3)_2}$$





(4—494)

Telomerii ciclici iau naștere printr-o reacție de transfer de sarcină de la polimer către monomer. În termenii unei propagări prin coordinare (K_p), Price și Osgan [747] au făcut speculații asupra aranjamentului steric (4—495) în care funcția suprafeței catalizatorului este de a „crea" împiedicări sterice în vecinătatea A a centrilor activi :

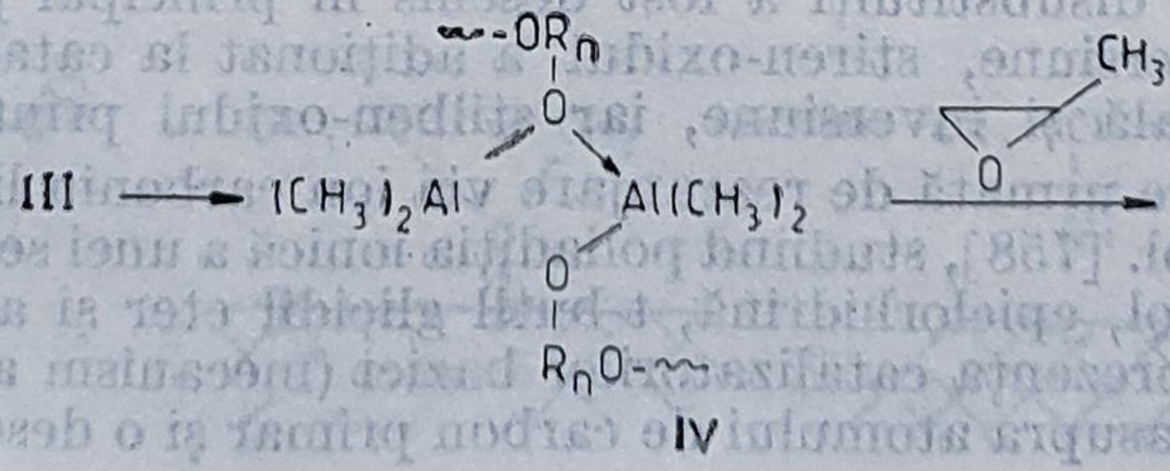


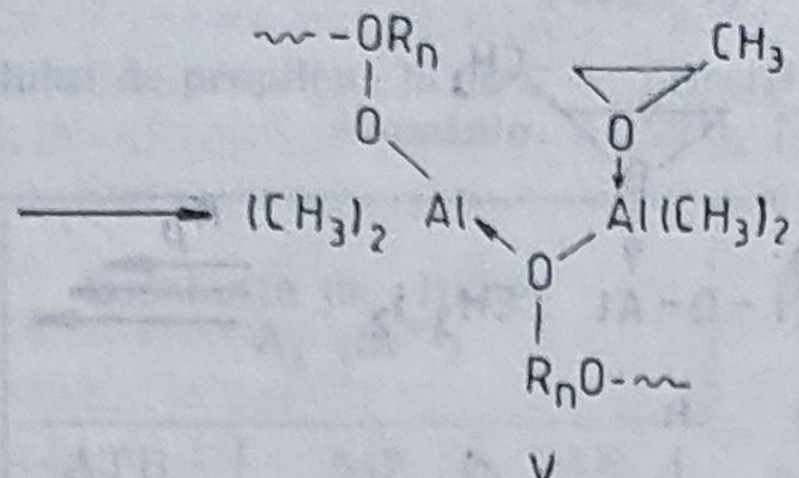
(4—495)

Atomii O_1. C_2, C_3 și O_4 preferă o configurație planară *trans* la C_2—C_3, conformația O_1—C_2 fiind controlată de împiedicările sterice din regiunea B.

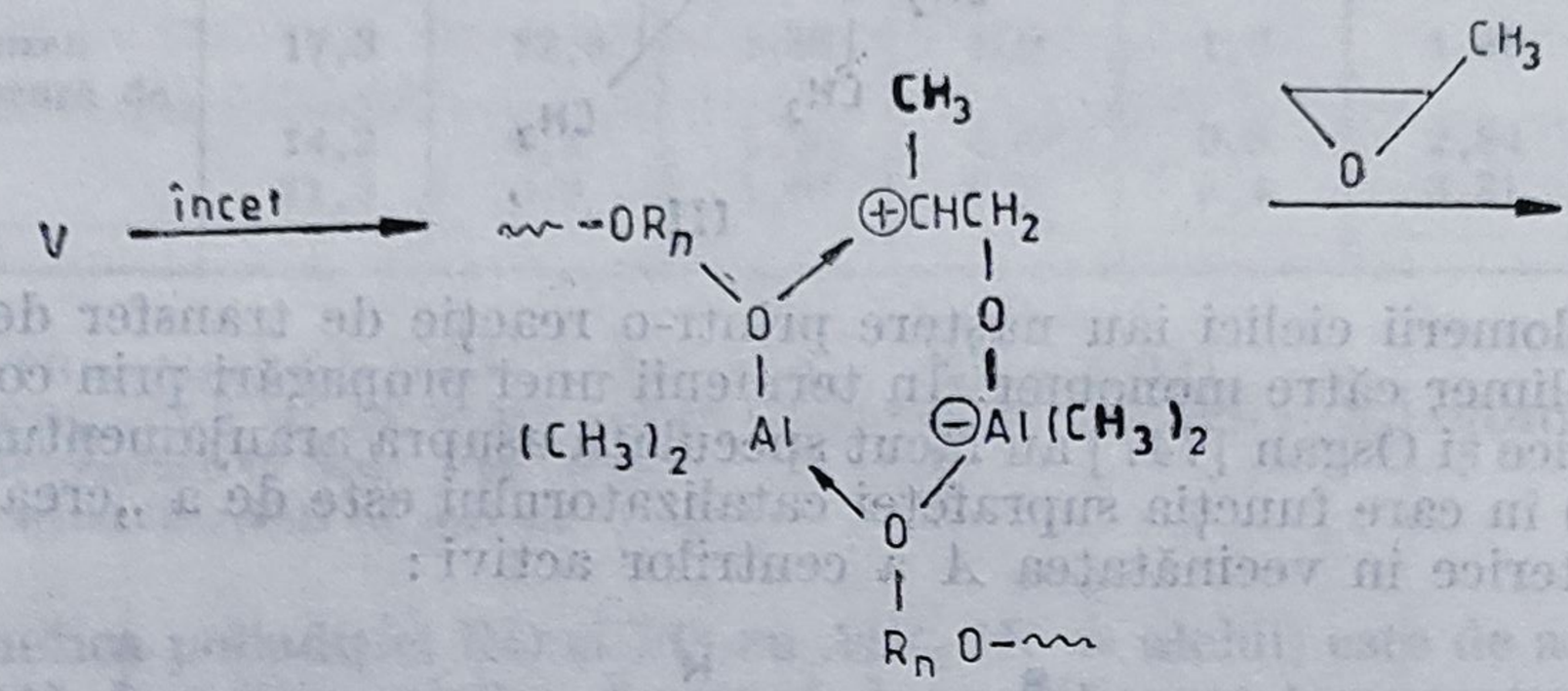
Price și Spector [755], pe baza datelor obținute la poliadiția EO, deuterat simetric (1,2), cu $AlEt_3/H_2O$ sau $Al(O\text{-}iPr)_3$, au propus *inversiunea* configurației în timpul încatenării prin intermediul unui complex de tranziție binuclear sau polinuclear. Rezultate similare au fost prezentate de Vandenberg la poliadiția 2,3 epoxibutanului [756].

Referitor la mecanismul de poliadiție cu derivați de alchil-aluminiu, Calclough [622] a sugerat în continuarea ec. (4—494) un mecanism *cationic-coordinativ* în care treapta determinantă de viteză o constituie formarea cationului VI :

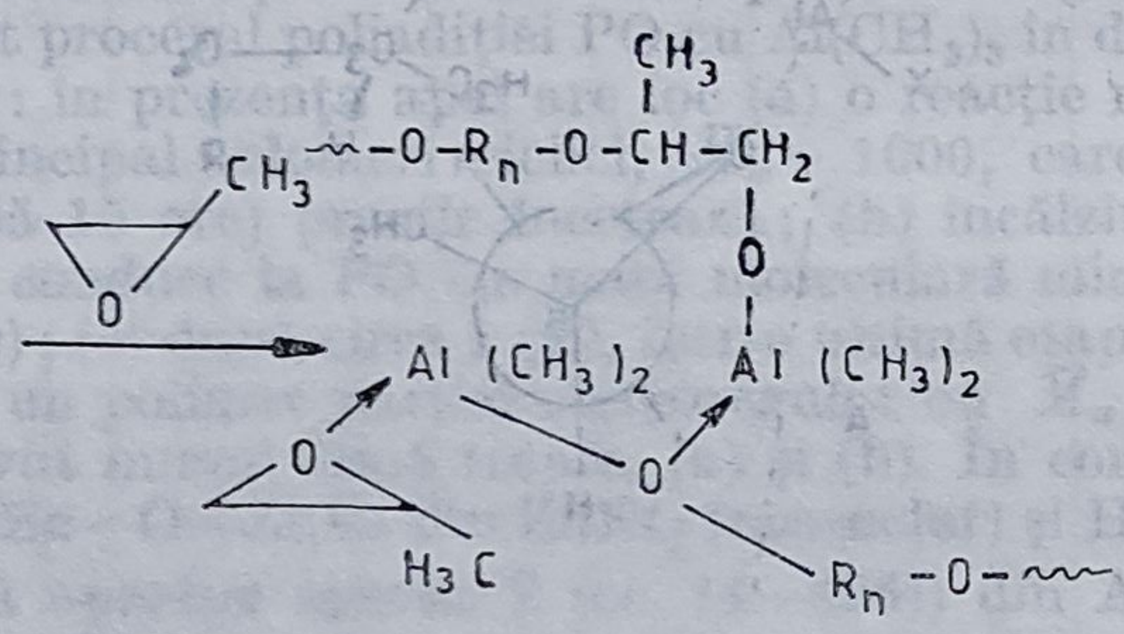




V



VI

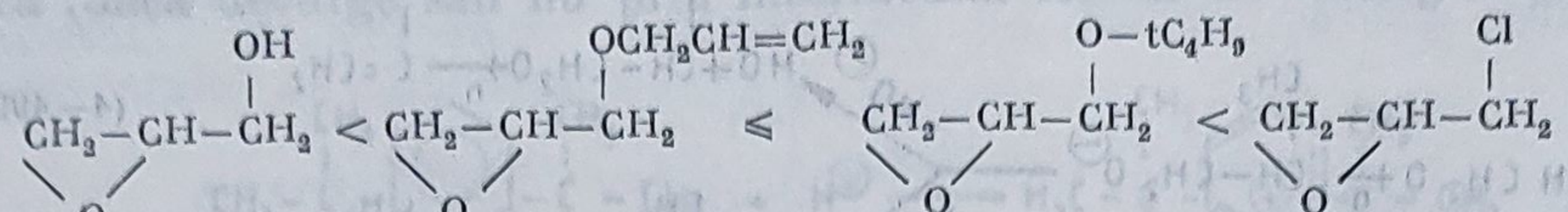


(4—496)

Natura mecanismului de poliadiție poate fi schimbată însă prin adăugarea unor promotori de reacție. De exemplu, ambii izomeri geometrici *(cis* și *trans)* ai 2,3 epoxibutanului au fost transformați de Vandenberg [717, 721, 756] la 0°C într-un polieter cristalin (97 %) cu sistemul $AlEt_3/H_2O$ printr-un mecanism cationic. Adăugînd în sistem acetilacetonă, la 60° C s-a încatenat doar izomerul *trans* iar izomerul *cis* a condus la un polimer optic activ în prezența metanolului. Autorul a propus în aceste ultime cazuri un mecanism de coordinare anionică cu inversiune. Pasto și col. [756—757] atestă că acest mecanism este majoritar dependent și de natura substituenților: în prezența catalizatorilor cu bor ciclul epoxizilor disubstituiți a fost deschis în principal printr-un mecanism S_{N^2} cu inversiune, stiren-oxidul a adiționat la catalizator printr-o scindare anormală și inversiune, iar stilben-oxidul printr-un mecanism S_{N^1} și racemizare urmată de rearanjare via ion carboniu liber ($C_3^{\oplus}$).

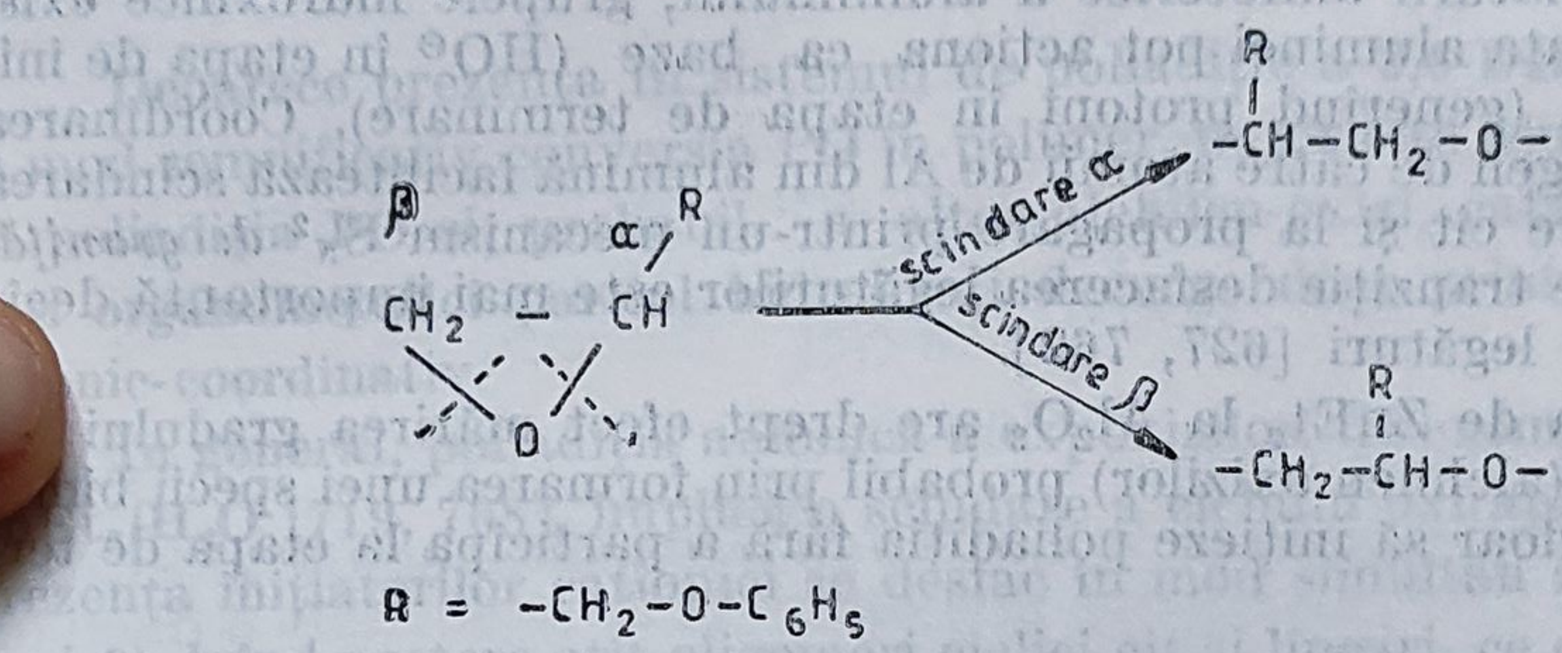
Sebag și col. [758], studiind poliadiția ionică a unei serii de monomeri epoxidici (glicidol, epiclorhidrină, t-butil glicidil eter și alil glicidil eter), au observat în prezența catalizatorilor bazici (mecanism anionic) un atac aproape univoc asupra atomului de carbon primar și o deschidere normală

a ciclului oxiranic. Cu catalizatori acizi (mecanism cationic) predominanța deschiderii normale a ciclului a fost influențată de prezența substituenților electrono-acceptori în următoarea ordine :



(4—497)

De notat că în absența catalizatorilor și solvenților, la încălzire (140—180° C), ciclul oxiranic s-a deschis în cazul fenilglicidil-eterului într-un raport $\alpha/\beta = 4/3$ [759]:

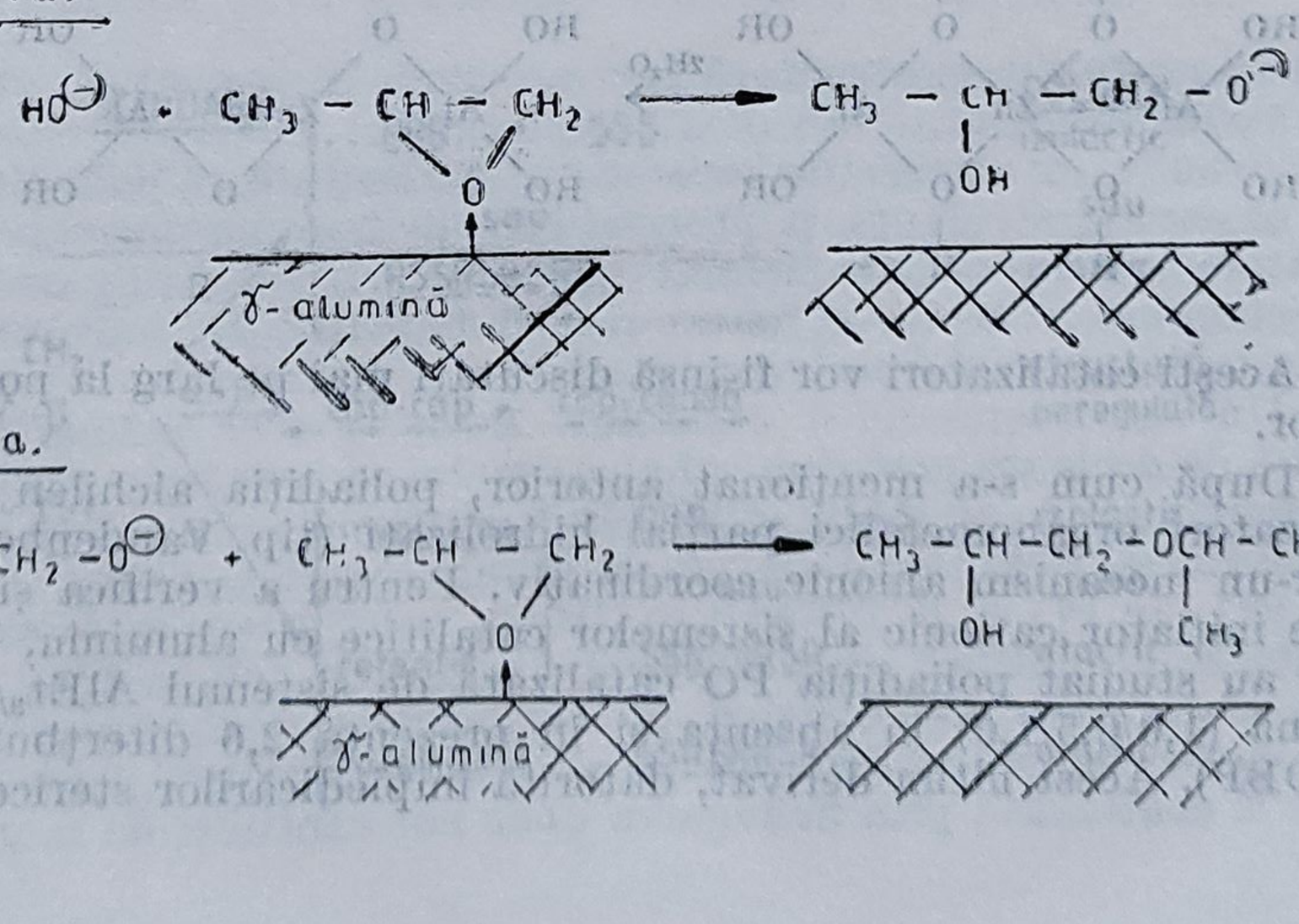


(4—498)

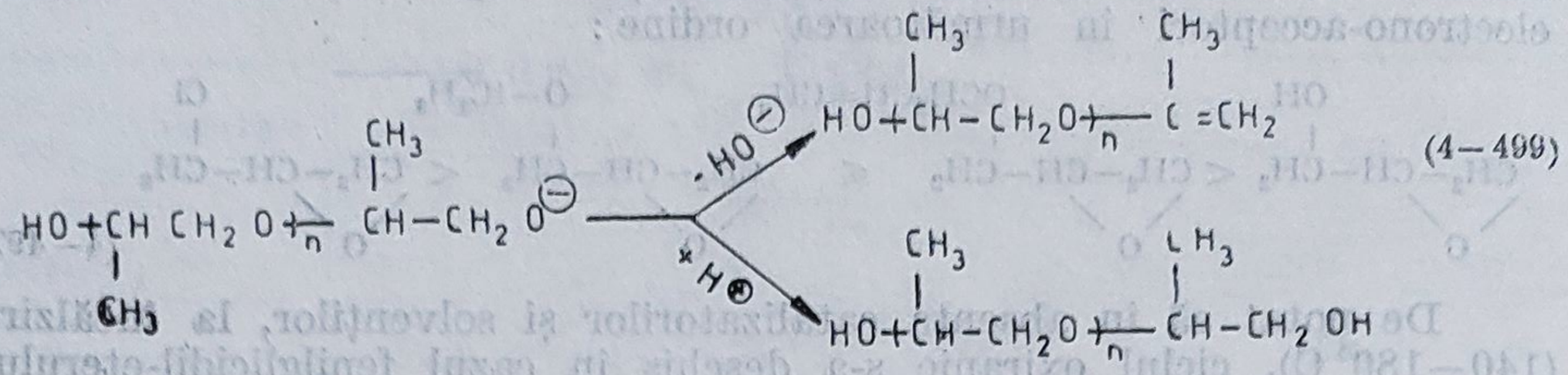
La poliadiția monomerilor oxiranici, un rol important asupra mecanismului de reacție îl poate avea polaritatea solventului, în particular în procesele cationice, prin solvirea predominant nucleofilă a capetelor de lanț crescătoare, stabilizîndu-le și împiedicînd astfel reacțiile de ciclizare [760].

Aceste rezultate indică faptul că atît felul catalizatorului cît și condițiile de reacție, în cazul aceluiași monomer oxiranic, deplasează echilibrul scindării α sau β printr-un mecanism a cărui natură poate fi schimbată atît ca tip (coordinativ sau necoordinativ) cît și ca polaritate (cationic sau anionic).

Pentru poliadiția PO pe suprafața γ-aluminei [761] s-a apelat chiar la un proces înlănțuit, similar polimerizării ionice a monomerilor vinilici :



Terminarea.



(4—499)

Datorită naturii amfoterice a aluminiului, grupele hidroxilice existente pe suprafaţa aluminei pot acţiona ca baze ($HO^{\ominus}$ în etapa de iniţiere) sau acizi (generînd protoni în etapa de terminare). Coordinarea atomului de oxigen de către atomii de Al din alumină facilitează scindarea α atît la iniţiere cît şi la propagare printr-un mecanism S_N^2 *de graniţă*, i.e. în starea de tranziţie desfacerea legăturilor este mai importantă decît formarea noilor legături [627, 762].

Adăugarea de $ZnEt_2$ la Al_2O_3 are drept efect mărirea gradului de poliadiţie a poli(alchilen oxizilor) probabil prin formarea unei specii bimetalice capabile doar să iniţieze poliadiţia fără a participa la etapa de terminare :

(4—500)

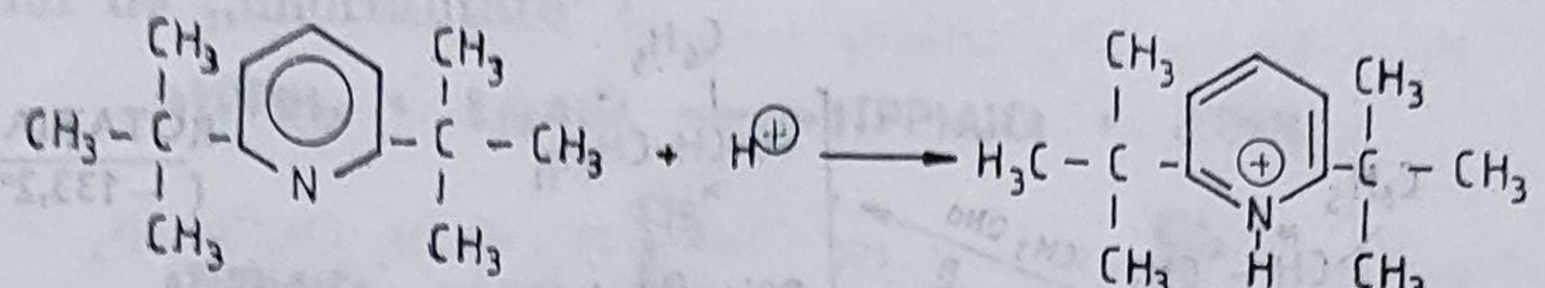
Teyssié şi col. [763] au arătat ulterior că sistemele bimetalice μ-oxo-alcoxidice au o activitate foarte înaltă în reacţiile de poliadiţie ale monomerilor heterociclici reprezentînd un model interesant ce îmbină calităţile catalizei omogene cu cea heterogenă. Un asemenea catalizator bimetalic se sintetizează fie prin condensarea unui alcoxid, $(RO)_nM^1$, al metalului M^1 cu un acetat al metalului M^2, $(CH_3COO)_mM^2$, $\underline{n}$ şi $\underline{m}$ fiind valenţele celor două metale, fie prin hidroliza controlată în alcoolul ROH a unor alcoxizi de tip Meerwein [764] :

(4—501)

Aceşti catalizatori vor fi însă discutaţi mai pe larg la poliadiţia lactonelor.

După cum s-a menţionat anterior, poliadiţia alchilen oxizilor cu catalizatori organometalici parţial hidrolizaţi (tip Vandenberg) decurge printr-un mecanism anionic coordinativ. Pentru a verifica şi eventualul rol de iniţiator cationic al sistemelor catalitice cu aluminiu, Vogl şi col. [765] au studiat poliadiţia PO catalizată de sistemul $AlEt_3/H_2O$/acetilacetonă (1,0/0,5/1,0) în absenţa şi în prezenţa 2,6 diterţbutil piridinei (2,6-DBP). Acest ultim derivat, datorită împiedicărilor sterice, nu poate

accepta un cation mai voluminos decît protonul [766], constituind astfel un element de verificare a mecanismului unei reacţii de polimerizare cationică (dacă decurge sau nu prin intermediul ionilor de hidrogen [767]):

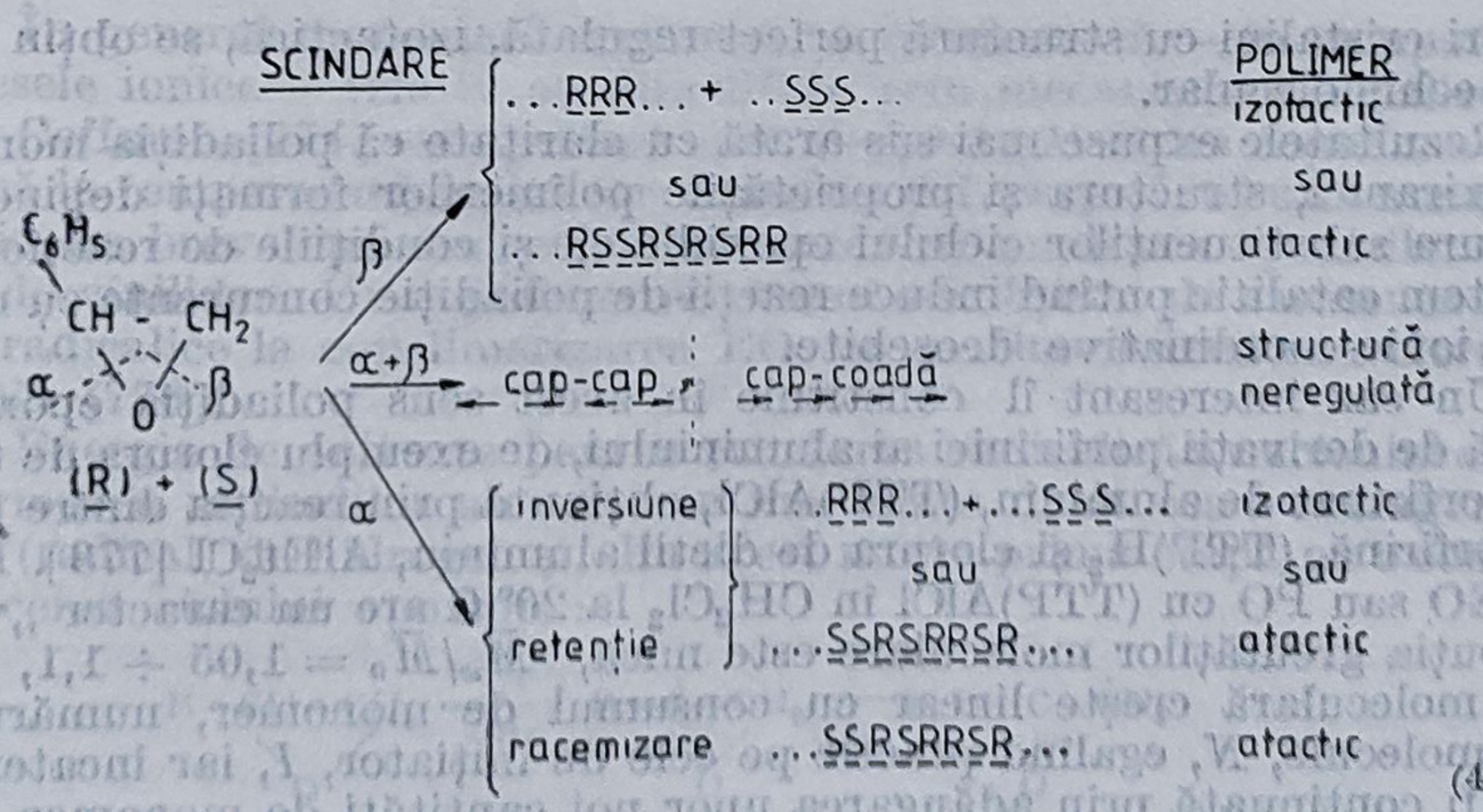


(4—502)

Deoarece prezenţa în sistemul de poliadiţie a 2,6-DBP nu a afectat în mod semnificativ conversia PO în polimer, autorii au ajuns la concluzia că poliadiţia PO şi, probabil, a altor alchilen-oxizi, catalizată de derivaţi organometalici parţial hidrolizaţi decurge doar printr-un mecanism anionic-coordinativ.

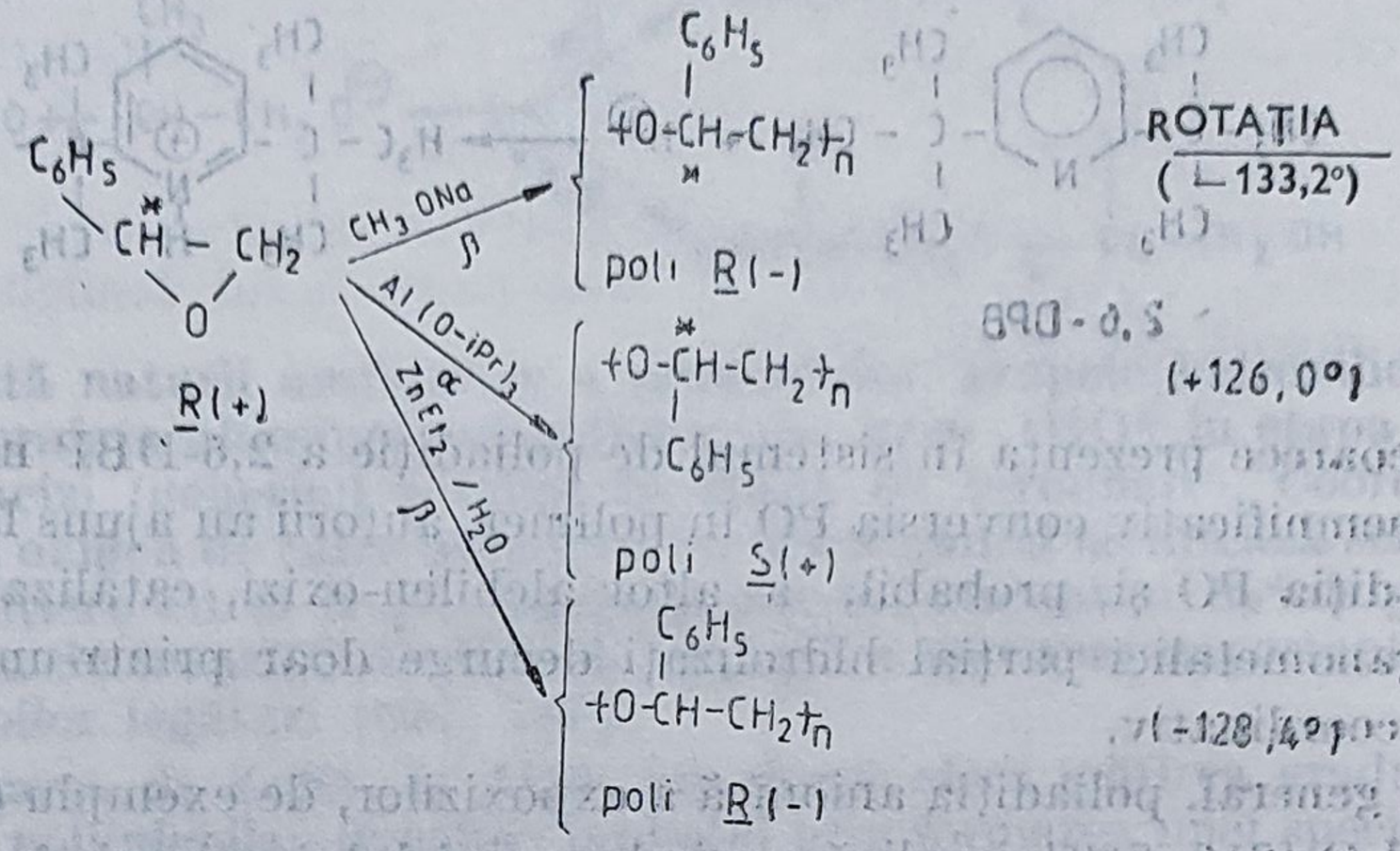
În general, poliadiţia anionică a expoxizilor, de exemplu cu sistemul $ZnEt_2/H_2O$ [719, 768], implică o scindare a ciclului oxiranic în timp ce în prezenţa iniţiatorilor cationici se desfac în mod simultan ambele legături (α şi β), luînd naştere atît oligomeri ciclici cît şi lineari, ce conţin secvenţe cap-coadă şi cap-cap. Există însă şi excepţii; aşa de pildă, datorită împiedicărilor sterice poliadiţia cationică a t-BuO cu BF_3 are loc aproape exclusiv printr-o scindare β [769], în timp ce nu există aproape nici o deosebire între polimerii obţinuţi prin poliadiţia fenil glicidil eterului cu acizi Lewis sau în prezenţa alcoxizilor de aluminiu, în ambele procese desfăcîndu-se în mod nediferenţiat atît legăturile α cît şi cele β [770, 771].

O reprezentare generală a poliadiţiei monomerilor oxiranici prin scindarea legăturilor α şi β este prezentată în schema (4—503). De exemplu, prin poliadiţia $\underline{R}(+)$ stirenoxidului se formează în prezenţă de CH_3ONa un polimer $\underline{R}(-)$ izotactic iar cu $Al(O-iPr)_3$ un polimer $\underline{S}(+)$ izotactic [772]:



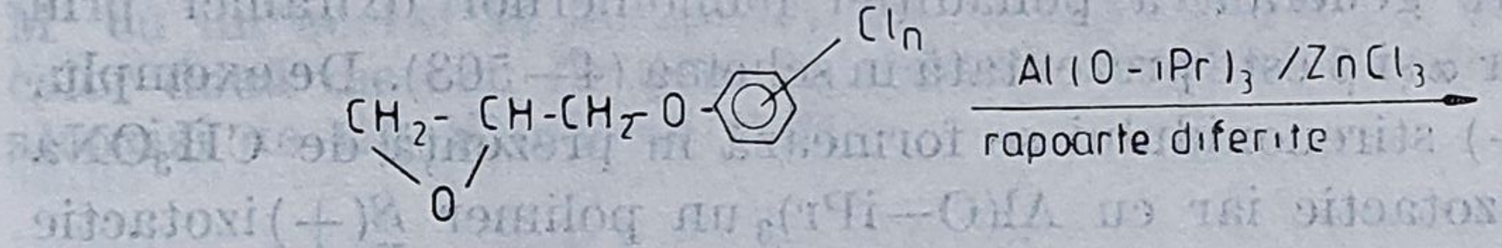
(4—503)

În primul caz ciclul s-a deschis printr-o scindare β cu retenția configurației, în timp ce în prezența izopropoxidului de aluminiu scindarea α a fost însoțită de inversiunea configurației centrului de asimetrie:



(4—504)

La poliadiția aceluiași monomer cu sistemul catalitic $ZnEt_2/H_2O$ Jedlinski și col. [772] au separat prin diferență de solubilitate o fracțiune de polimer $\underline{R}(-)$ parțial cristalină a cărei formare poate fi descrisă printr-un proces Markov simplu și o fracțiune amorfă care trebuie să fi apărut printr-o statistică de tip Bernoulli. Acest rezultat indică concurența în etapa de creștere a lanțurilor a două centre catalitice cu activitate deosebită ce determină mecanisme de reacție diferite. Aceiași autori au arătat că funcție de raportul componenților în sistemul catalitic $Al(O\text{-}iPr)_3/ZnCl_2$ (sau $ZnEt_2$) se formează la poliadiția fenil glicidil eterilor substituiți cu clor pe nucleu polimeri (oligomeri) cu structuri variabile [772]:



n = 1 ÷ 5

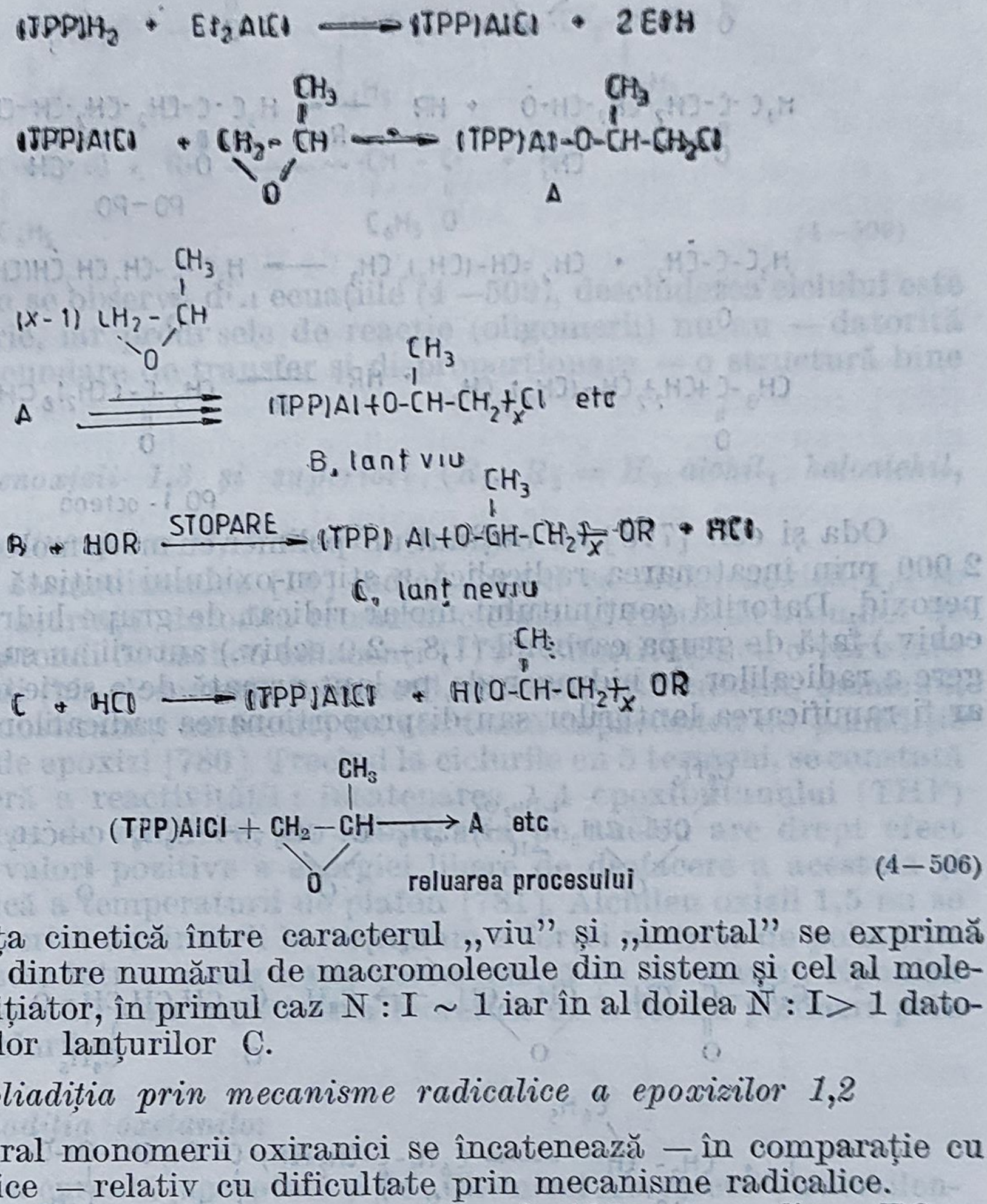
(4—505)

Polimeri cristalini cu structură perfect regulată, izotactică, se obțin la un raport echimolecular.

Rezultatele expuse mai sus arată cu claritate că poliadiția monomerilor oxiranici, structura și proprietățile polimerilor formați depind atît de natura substituenților ciclului epoxidic cît și condițiile de reacție, același sistem catalitic putînd induce reacții de poliadiție concurente cu mecanisme ionic-coordinative deosebite.

Un caz interesant îl constituie în acest sens poliadiția epoxizilor inițiată de derivații porfirinici ai aluminiului, de exemplu clorura de tetrafenil porfirinat de aluminiu, (TTP)AlCl, obținută prin reacția dintre tetrafenilporfirină, $(TTP)H_2$ și clorura de dietil aluminiu, $AlEt_2Cl$ [773]. Poliadiția EO sau PO cu (TTP)AlCl în CH_2Cl_2 la 20° C are un caracter „viu": distribuția greutăților moleculare este mică, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}05 \div 1{,}1$, greutatea moleculară crește linear cu consumul de monomer, numărul de macromolecule, N, egalînd practic pe cele de inițiator, I, iar încatenarea poate fi continuată prin adăugarea unor noi cantități de monomer.

Deşi poliadiţia este de natură anionică (sau nucleofilă), adăugarea de compuşi protici — alcool, apă, fenoli, acizi carboxilici sau HCl — nu „ucide" procesul, motiv pentru care ea este denumită „polimerizare imortală" propunîndu-se următorul şir de reacţii pentru oglindirea caracterului de „imortalitate" :



(4—506)

Diferența cinetică între caracterul „viu" și „imortal" se exprimă prin raportul dintre numărul de macromolecule din sistem și cel al moleculelor din inițiator, în primul caz $N : I \sim 1$ iar în al doilea $N : I > 1$ datorită separărilor lanțurilor C.

B.4. *Poliadiția prin mecanisme radicalice a epoxizilor 1,2*

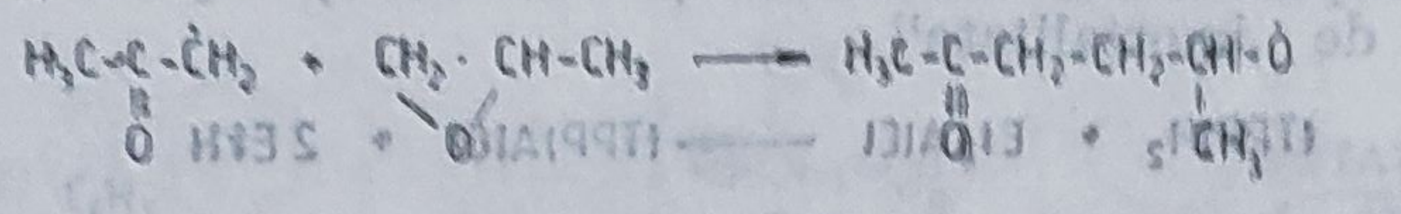
În general monomerii oxiranici se încatenează — în comparație cu procesele ionice — relativ cu dificultate prin mecanisme radicalice.

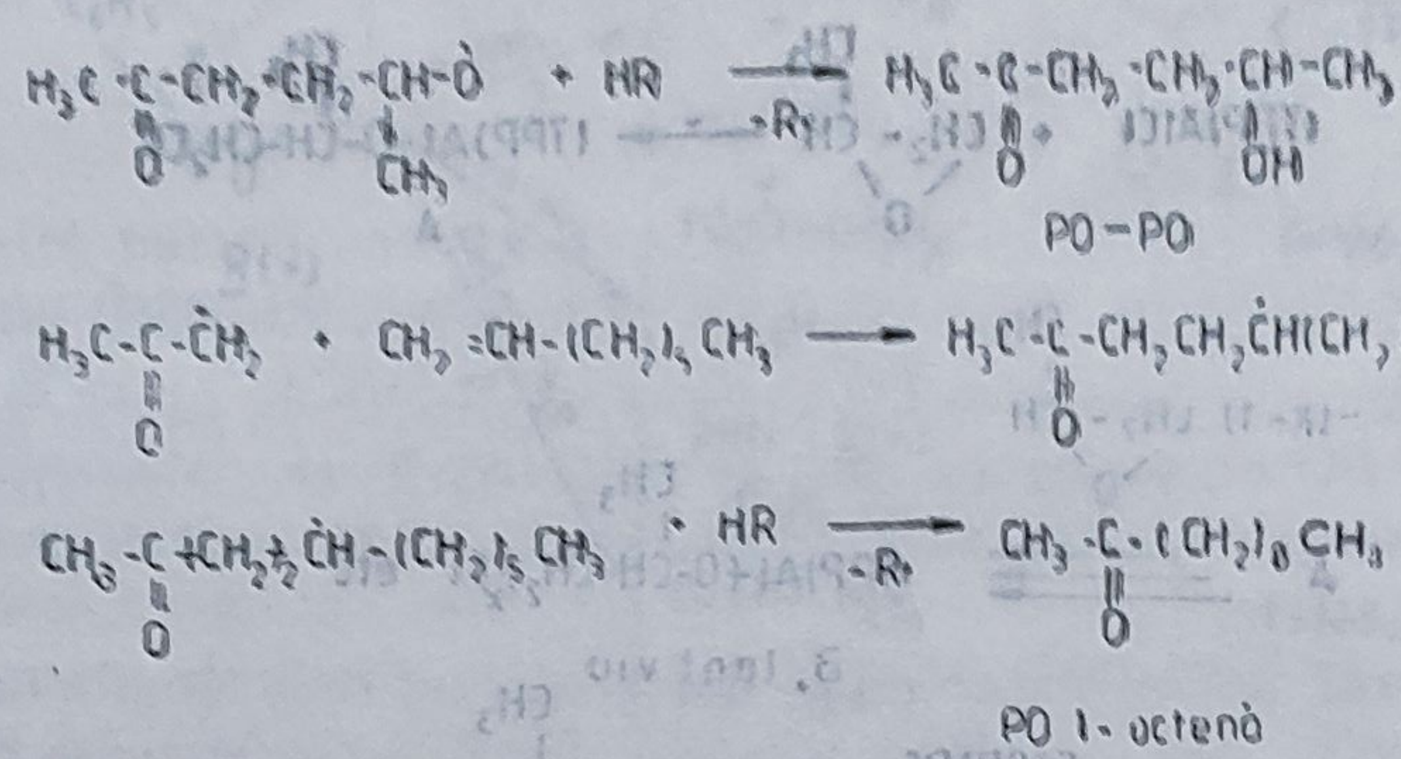
Coffman [774] este primul care obține în 1950 un copolimer EO — etilenă la temperatură înaltă iar Standon și Lowry [775] un an mai tîrziu înscriu un brevet privind copolimerizarea în emulsie a epoxizilor cu clorură de viniliden. Un copolimer alternant s-a obținut de asemenea în condiții radicalice la copolimerizarea EO cu perfluoretilenă sau clortrifluor etilenă [776].

Energia de activare pentru scindarea radicalică a nucleului oxiranic și formarea radicalilor alcoxi este mai mare decît cea a extragerii unui atom (radical) de hidrogen și, din acest motiv prima etapă nu o constituie desfacerea ciclului epoxidic :

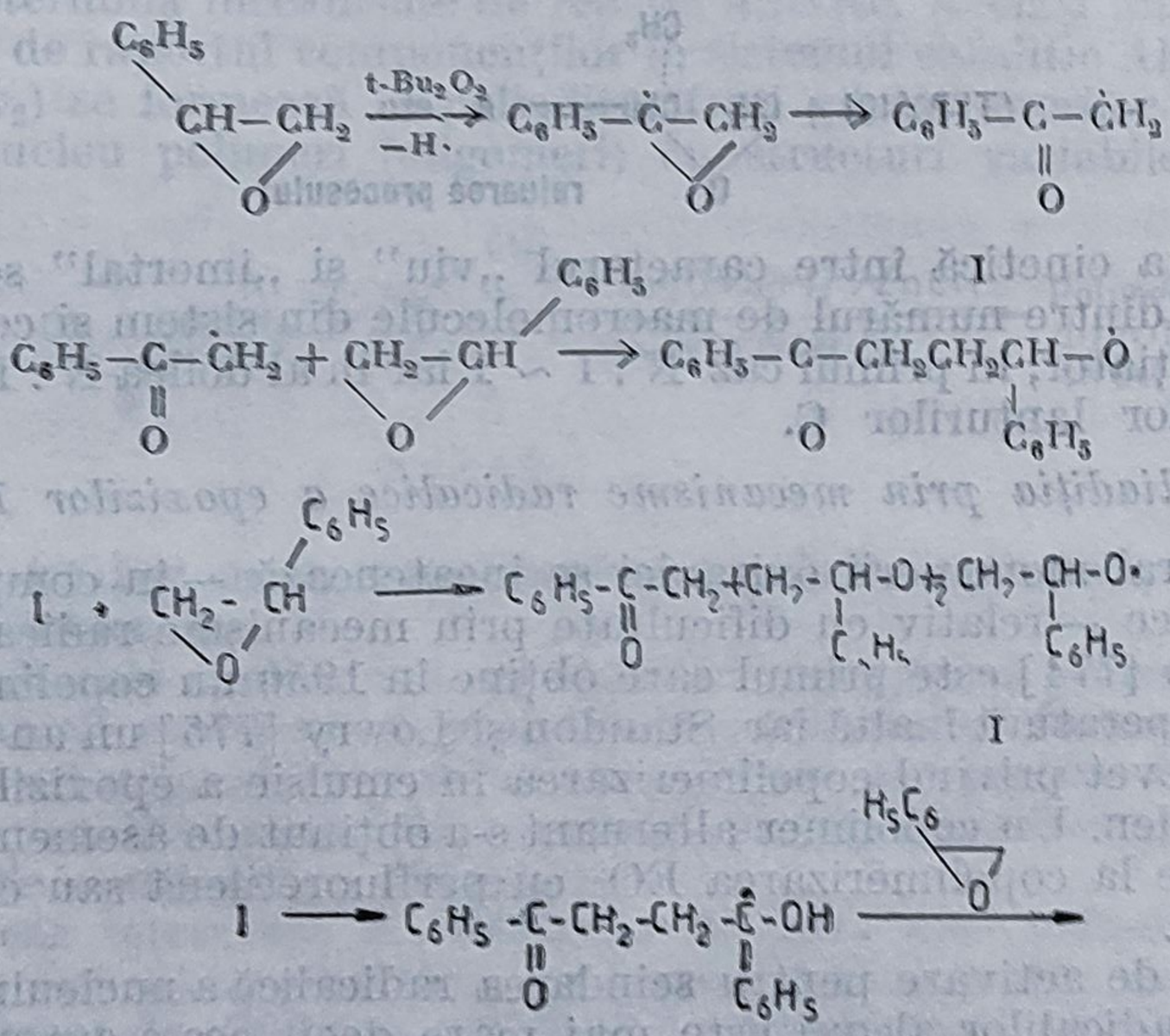
(4—507)

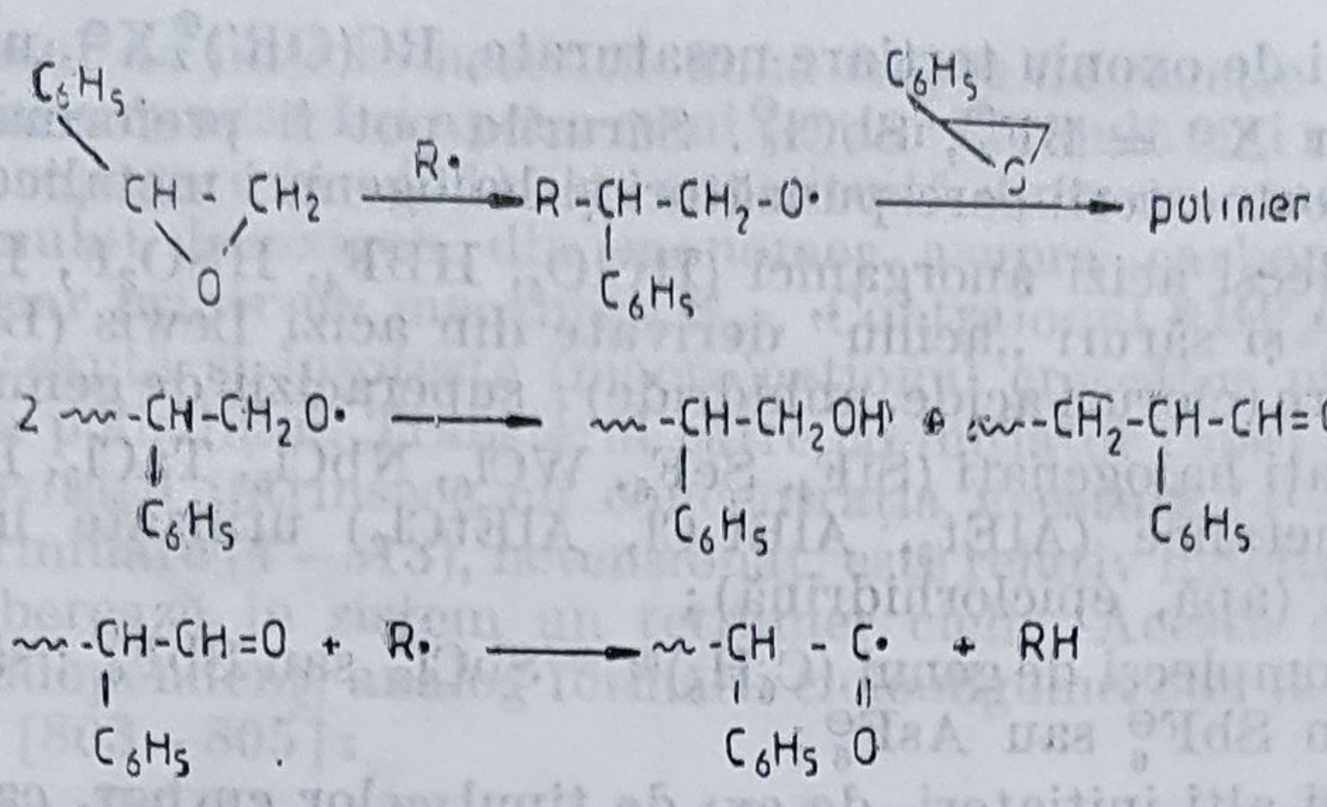
Gritter [777] a arătat astfel că, la adiția PO la 1-octenă, în prezența di-t-butilperoxidului au loc două reacții competitive cu formarea 5-hidroxi-2-hexanonei (adiție PO—PO, 4—508) și a 2-undecanonei (adiție PO-1-octenă, 4—508):





Oda și col. [778] au obținut un polimer cu masa moleculară 1 500—2 000 prin încatenarea radicalică a stiren-oxidului inițiată de di-t-butil-peroxid. Datorită conținutului molar ridicat de grupe hidroxil (1,5—1,6 echiv.) față de grupa carbonil (1,8—2,0 echiv.) autorii au sugerat o extragere a radicalilor de hidrogen de pe lanț urmată de o serie de reacții cum ar fi ramificarea lanțurilor sau disproporționarea radicalilor alcoxi:





(4—509)

După cum se observă din ecuațiile (4—509), deschiderea ciclului este nediscriminatorie, iar produsele de reacție (oligomerii) nu au — datorită și proceselor secundare de transfer și disproporționare — o structură bine definită.

C. *Alchilenoxizii 1,3 și superiori* (R_1, $R_2 = H$, *alchil*, *haloalchil*, *cian*, *substituenți cu O*, *S sau P*, ($x \geqslant 3$)

Calculele termodinamice [19] indică faptul că alchilenoxizii 1,3 se încatenează cu ușurință datorită tensiunii ciclului și repulsiei atomilor de hidrogen de la atomii de carbon adiacenți [779]. Substituția cu o varietate largă de radicali (bis-clorometil, halometil, dimetil, aril sulfonil, oxialchil, grupe cian și substituenți cu fosfor) nu afectează capacitatea de poliadiție a acestei clase de epoxizi [780]. Trecînd la ciclurile cu 5 termeni, se constată o scădere severă a reactivității : încatenarea 1,4 epoxibutanului (THF) devine un proces de echilibru, iar substituția pe nucleu are drept efect creșterea spre valori pozitive a energiei libere de desfacere a acestuia și scăderea drastică a temperaturii de plafon [781]. Alchilen oxizii 1,5 nu se încatenează datorită diminuării la maximum a forței motrice de poliadiție (ciclurile se găsesc într-o configurație netensionată de tip scaun). Epoxizii superiori (1,6 sau 1,7) au capacitatea teoretică de a forma polimeri prin deschiderea ciclurilor.

C.1. *Poliadiția oxetanilor*

Denumirea curentă (acceptată și de „Chemical Abstracts") a alchilenoxidului 1,3, oxetan, va fi utilizată pentru întreaga clasă a acestuia. Adiția unei grupe metilenice la ciclurile oxiranice modifică proprietățile noului ciclu epoxidic în mod marcant : atomul de oxigen devine mult mai bazic și în consecință — spre deosebire de EO — oxetanul este inert la atacul bazelor. Drept urmare, oxetanul, derivații săi substituiți și omologii ciclici superiori nu se încatenează decît prin mecanisme cationice [779, 782]. Inițiatorii sînt fie acizi tari sau acizi Lewis, fie sărurile acide derivate din aceștia. Combinațiile care generează ioni oxoniu (inițiatorul real al poliadiției oxetanilor și epoxizilor 1,4) sînt [783—799] :

a) combinații ale halogenurilor metalice ($FeCl_3$, $AlCl_3$ etc.) cu compuși cu atomi de halogen activ (α-clordimetil eter, clorură de benzil; 2,3-diclor tetrahidrofuran);

b) săruri de oxoniu terţiare nesaturate, $RC(OR')_2^{\oplus}X^{\ominus}$, unde R = H, CH_3, C_2H_5, iar $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$, $SbCl_6^{\ominus}$. Sărurile pot fi preformate sau apar „in situ" din ortoesterii corespunzători şi halogenuri metalice;

c) complecşi acizi anorganici ($HClO_4$, HBF_4, HSO_3F, H_2SnCl_6) formaţi „in situ" şi săruri „aciliu" derivate din acizi Lewis (BF_3, $AlCl_3$) şi agenţi de acilare (cloruri acide, anhidride); superacizii de genul CF_3SO_3H;

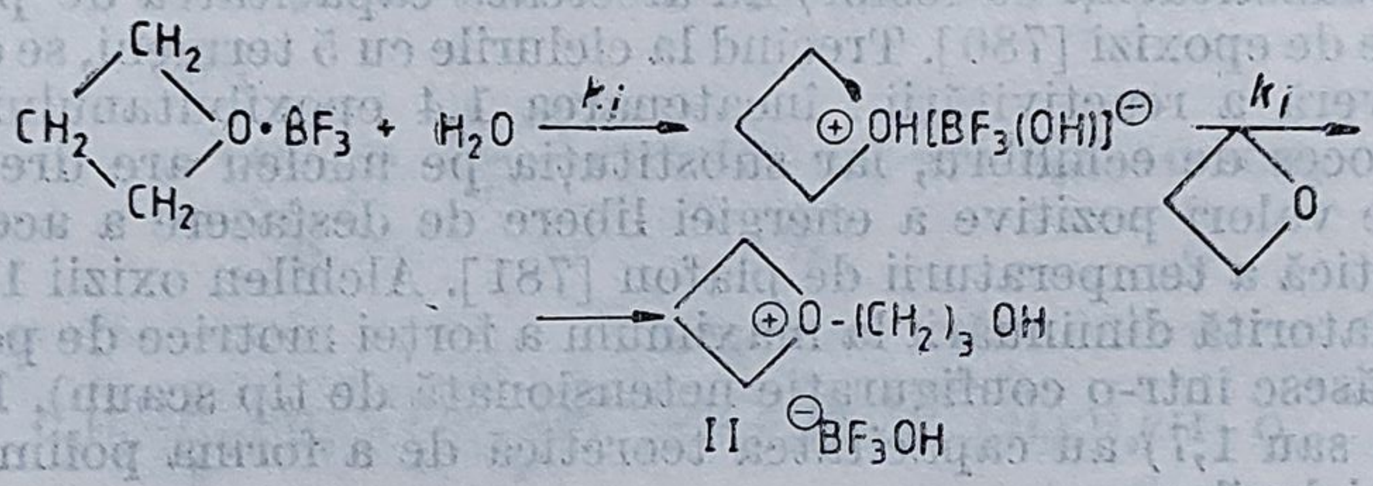
d) derivaţi halogenaţi (SiF_4, SeF_6, WCl_6, $NbCl_5$, $TaCl_5$, PF_6); combinaţii organometalice ($AlEt_3$, $AlEt_2Cl$, $AlEtCl_2$) utilizate împreună cu co-catalizatori (apă, epiclorhidrină);

e) ioni complecşi de genul $(C_6H_5)^3C^{\oplus}/SbCl_6^{\ominus}$ sau $SbF_6^{\ominus}$; săruri oxoniu sau ariloniu cu $SbF_6^{\ominus}$ sau $AsF_6^{\ominus}$;

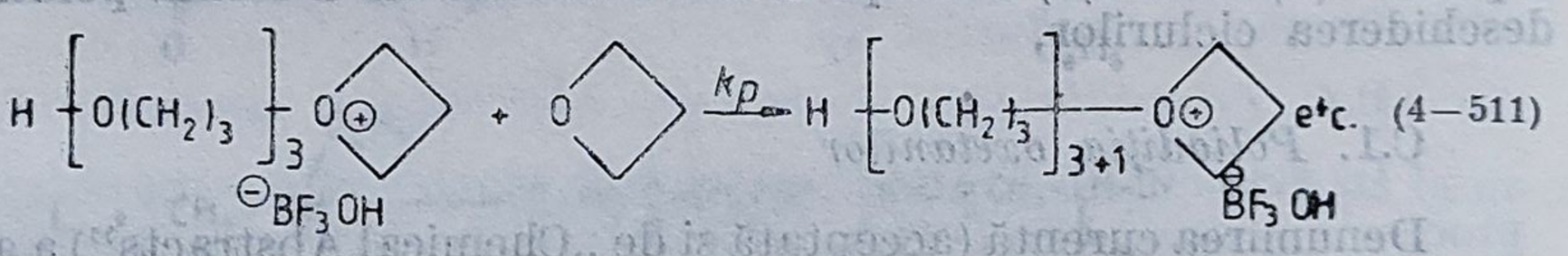
f) diferiţi alţi iniţiatori, de ex. de tipul celor cu bor, carborani sau $B_{10}H_{10}[C(COCl)]_2$.

Poliadiţia oxetanului iniţiată de BF_3 a fost detaliat studiată de Rose [800, 801]. Deoarece BF_3 pur (uscat) nu iniţiază poliadiţia epoxizilor [802], fiind necesară în sistem prezenţa co-iniţiatorilor hidroxilici (apă, alcooli sau polimeri cu grupe hidroxilice terminale), Rose a adăugat în mod controlat apă, abservînd o creştere iniţială a vitezei de poliadiţie cu cantitatea acesteia, urmată de un maxim şi o decelerare. Ordinul reacţiei faţă de monomer a crescut de asemenea de la 1 la 2 iar masa moleculară a polimerilor formaţi, respectiv $[\eta]$, a scăzut în mod constant cu creşterea $[H_2O]$.

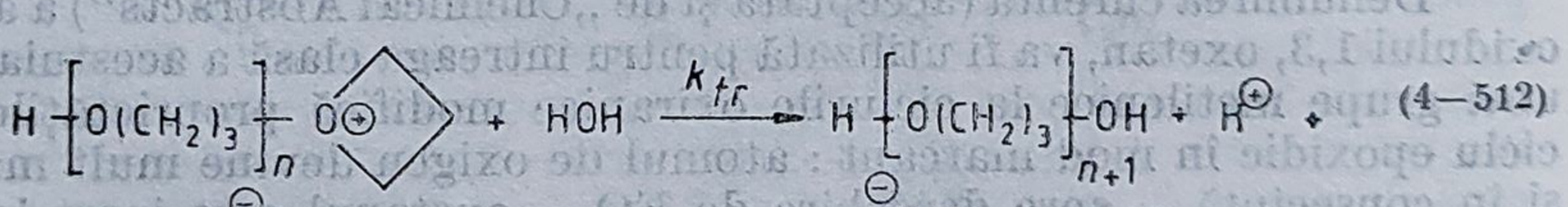
Pentru interpretarea acestor rezultate, Rose a propus următorul mecanism:



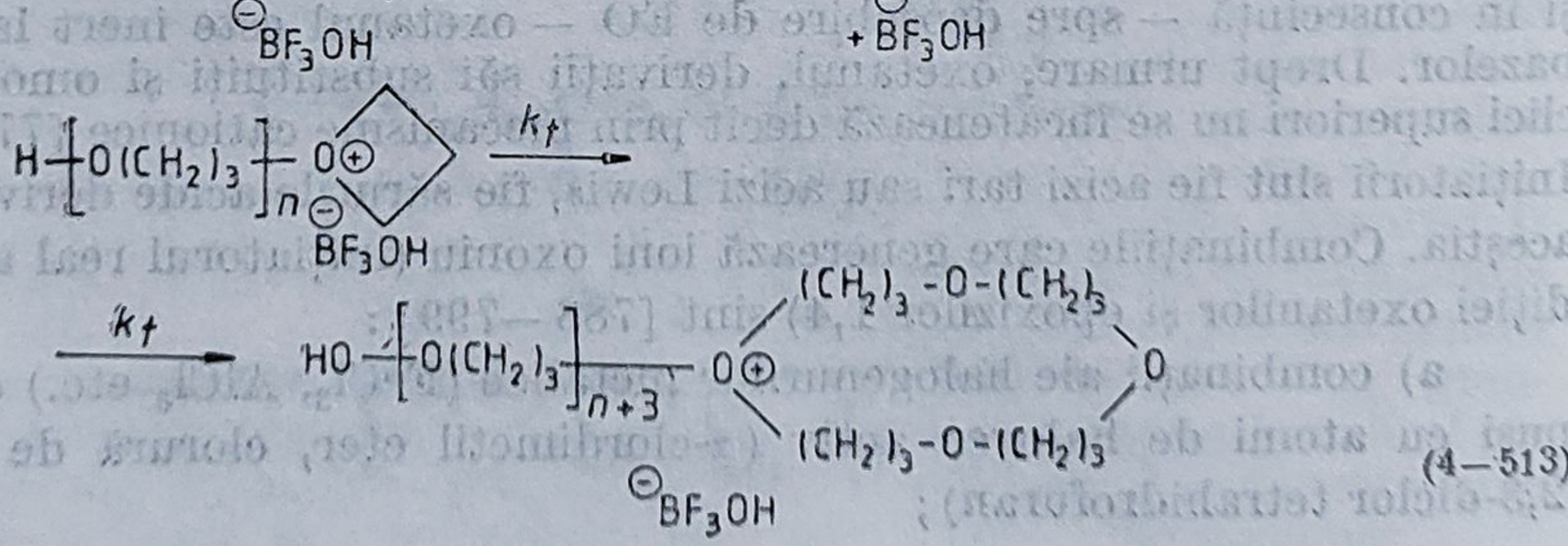
(4—510)



(4—511)



(4—512)



(4—513)

Procesul de iniţiere necesită două trepte de reacţie cu formarea ionului oxoniu secundar I şi apoi a celui terţiar II, mult mai reactiv (4—510). Etapa de propagare (4—511) este constituită dintr-un atac nucleofil repetat al atomului de oxigen din monomer asupra carbonului din ionul oxoniu terţiar printr-un mecanism S_{N^i}. Contraionul $^{\ominus}BF_3OH$ se formează în prima treaptă şi însoţeşte (macro)cationul crescător pînă în etapa de terminare a poliadiţiei. Transferul către co-iniţiator (apa) explică descreşterea vîscozităţii intrinsece cu concentraţia acestuia (4—512). Produsul ciclic de terminare (4—513), netensionat, este relativ inactiv şi la transferul sarcinii eliberează în sistem un tetramer ciclic. Acesta din urmă poate apărea şi independent, analog formării ciclooligomerilor la poliadiţia epoxizilor 1,2 [803—805]:

Pentru $[H_2O]_0 : [BF]_0 \leqslant 1 : 10$ Rose a propus ecuaţia:

$$-d[M]/dt = (k_i k_p/k_t)[M]_0\,[BF_3]_0\,([H_2O]_0 + C) \qquad (4-514)$$

Constanta C denotă concentraţia apei adusă în sistem de reactivi (uscarea practic completă a acestora nu este posibilă).

Gradul de poliadiţie reflectă etapele procesului astfel:

$$DP = k_p[M]_0/(k_t + k_{tr}[H_2O]). \qquad (4-515)$$

Căldura de reacţie a fost 83,23 kJ/mol (20 kcal/mol) pentru poliadiţia în CH_2Cl_2 la —20° C şi 80,8 kJ/mol (19,3 kcal/mol) la —9°C.

Saegusa şi col. au studiat poliadiţia oxetanului în CH_2Cl_2 iniţiată de complexul $BF_3 \cdot THF$ [806] introducînd o metodă indirectă ingenioasă de determinare a concentraţiei instantanee a speciilor [P*] ce se propagă la timpul t prin convertirea ionului oxoniu în eterul fenilic corespunzător în urma reacţionării acestuia cu fenoxid de sodiu în exces [807]. Eterul fenilic rezultat se dozează prin spectroscopie în UV. Autorii au observat astfel că [P*] rămîne aproape constantă în timpul poliadiţiei şi reprezintă circa 80% din concentraţia iniţială de $BF_3 \cdot THF$ (figura 69).

Pe baza unei scheme similare cu cea din ec. (4—510 ÷ 4—513), autorii au propus o ecuaţie de ordinul II:

$$-d[M]/dt = k_p[P^*][M] \qquad (4-516)$$

a cărei integrare conduce la:

$$\ln([M]_{t_1}/[M]_{t_2}) = k_p \int_{t_1}^{t_2} [P^*]\,dt \qquad (4-517)$$

unde $[M]_{t_1}$ şi $[M]_{t_2}$ reprezintă concentraţia oxetanului la timpul t_1 şi respectiv t_2 (fig. 70). Din valorile lui Pap determinate la diferite temperaturi (tabela 80) s-a dedus relaţia:

$$k_p = 5{,}3 \times 10^{10} e^{-14/RT} \qquad (4-518)$$

Utilizînd în locul unui solvent polar (CH_2Cl_2 are momentul de dipol $\mu = 1{,}6$ D [808]), altul practic nepolar, metilciclohexanul, Saegusa şi col. [809] au observat o reducere a eficienţei catalitice de la 80% la 28—36% şi o mărire de circa 9 ori a constantei k_p. Această ultimă creştere autorii

au explicat-o în termenii unei solvatări relative a stării de tranziție presupuse a lua naștere datorită mecanismului S_{N^2} a procesului de propagare.

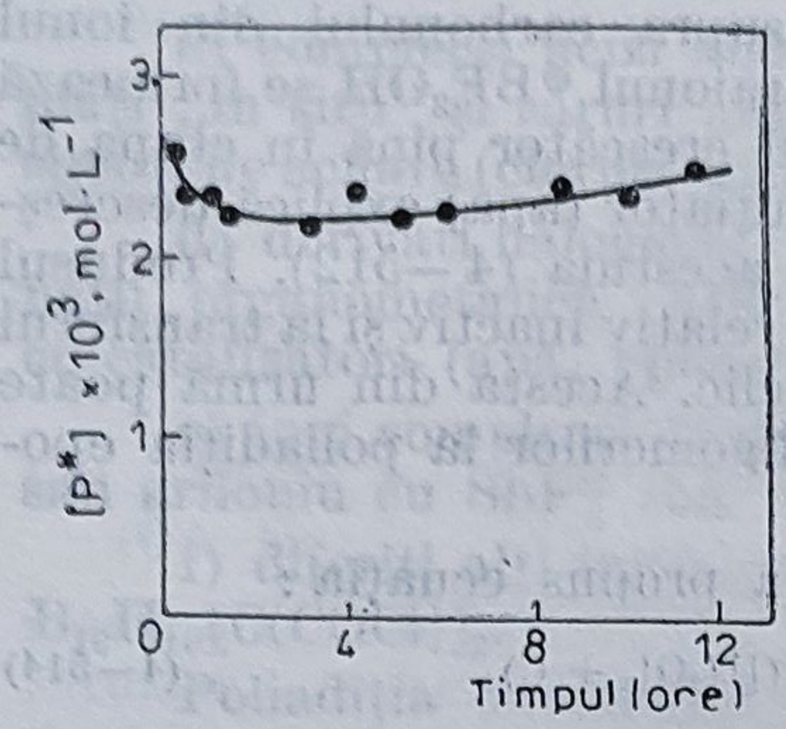


Fig. 69. — Variația în timp a concentrației speciilor active, [P*], la poliadiția oxetanului în CH_2Cl_2 inițiată de complexul $BF_3 \cdot THF$ la —27,8°C [806].

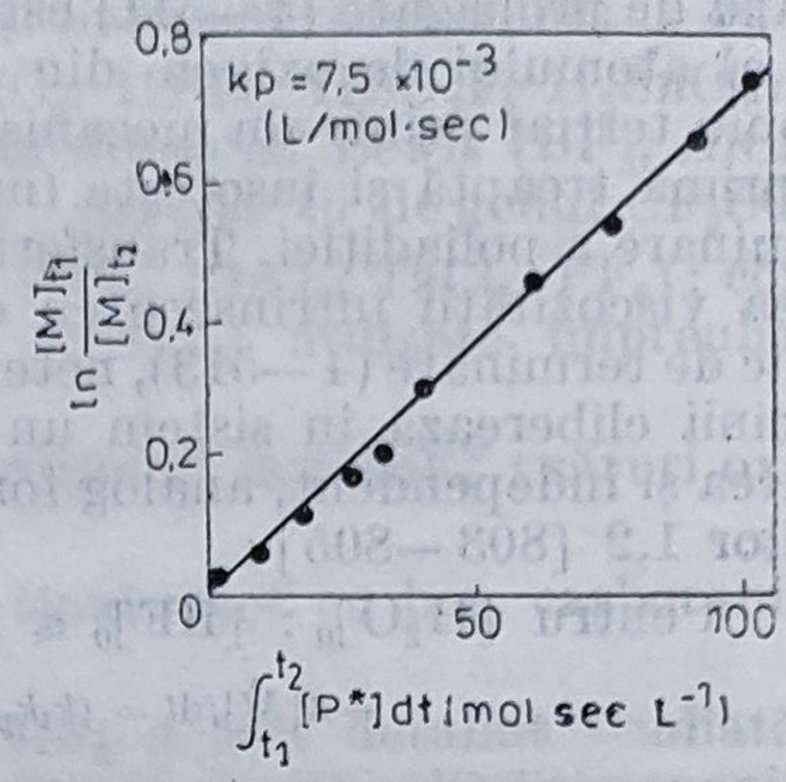


Fig. 70. — Determinarea coeficientului de viteză, k_p, la poliadiția oxetanului inițiată de $BF_3 \cdot THF$ [806].

Tabela 80

Coeficienții de viteză k_p la poliadiția oxetanului inițiată de complexul $BF_3 \cdot THF$ [806, 809]

SOLVENT			
Metilciclohexan		Diclormetan	
T(°C)	$10^2 k_p$ (L/mol·sec)	T(°C)	$10^2\ k_p$ (L/mol·sec)
— 9,0	69	0	14,0
—20,0	18	—10,4	5,7
—30,0	9,8	—22,6	1,3
—40,0	5,4	—27,8	0,75
—50,0	0,96	—	—

În aceeași lucrare se arată că substituția în poziția 3 a ciclului oxetanic determină o creștere a vitezei de poliadiție. Creșterea este mai pronunțată dacă ambii atomi de hidrogen sînt înlocuiți cu grupe metil (tabela 81). Atît energia liberă a procesului, ΔG_p, cît și energia de activare ΔE_p^{+} (sau ΔH_p^{+}), se modifică în sens diferit schimbării valorii k_p, ceea ce denotă că procesul nu este generat de tensiunea ciclului (dacă ΔG_p se consideră o măsură a acesteia, vezi cap. 4.1). De asemenea, bazicitatea oxetanului, 3 metiloxetanului și 3,3 dimetiloxetanului nu se modifică în sensul variației vitezei de poliadiție (k_p). Se pare însă că factorul de frecvență A_p (implicit ΔS_p^{+}) reprezintă parametrul care dictează predominant reactivitatea acestor monomeri (tabela 82).

Derivatul oxetanic cel mai studiat, datorită și aplicațiilor tehnice ale polimerului, a fost însă 3,3-bis clormetil oxetanul, BMCO. Deși primele date asupra poliadiției acestuia (cu BF_3 și $BF_3 \cdot OEt_2$) au fost publicate în 1955 [782], cinetica procesului a fost investigată abia în 1963 de către Penczek și col. [810].

Tabela 81

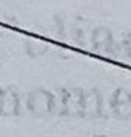
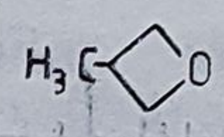
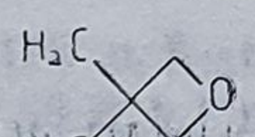
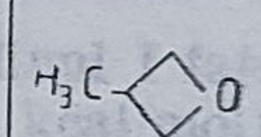
Coeficienţii vitezei de propagare, k_p, la poliadiţia oxetanilor iniţiată de sistemul $BF_3 \cdot THF$ [809]

Monomer	3-Metiloxetan				3,3 Dimetiloxetan	
Solvent	Metilciclohexan		CH_2Cl_2		CH_2Cl_2	
T(°C)	$10^2 k_p$ (L/mol·s)	[P*]a) (%)	$10^2 k_p$ (L/mol·s)	[P*]a) (%)	$10^2 k_p$ (L/mol·s)	[P*] (%)
− 9,3	—	—	—	—	680	—
−20,0	92	—	11	20	340	0,7
−30,0	45	5	2,8	—	100	—
−40,0	12	—	0,68	—	25	—
−50,0	4,8	20	—	—	—	—

a) % din concentraţia iniţială $[BF_3 \cdot THF]_0$

Tabela 82

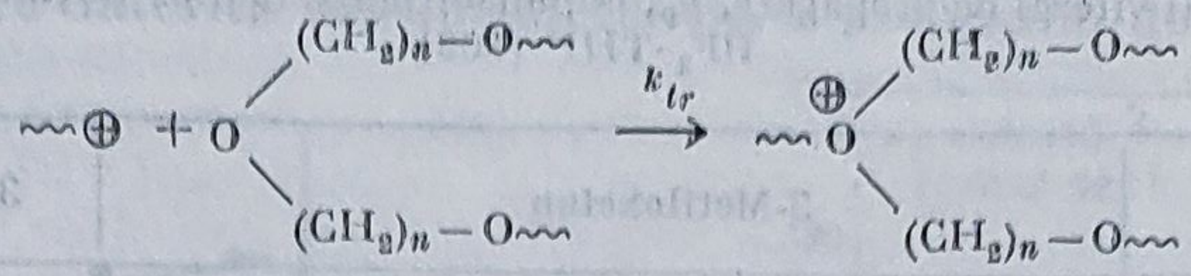
Date cinetice, termodinamice şi bazicitatea oxetanilor în reacţiile de poliadiţie iniţiate de sistemul $BF_3 \cdot THF$ [809]

Solventul	Metilciclohexan			CH_2Cl_2	
Monomerul / Parametrul					
k_p la 20°C (L/mol·s)	0,18	0,92	3,40	0,019	0,11
E_p (kJ/mol)	46,89	49,40	52,75	59,45	67,40
$A_p \times 10^{10}$ (L/mol·s)	0,13	1,50	23,00	5,30	830,00
ΔG_p^+(kJ/mol)	64,48	61,54	59,45	71,18	65,73
ΔH_p^+(kJ/mol)	44,80	47,31	50,66	57,36	65,31
ΔS_p^+(u.e.)	−18,60	−14,60	−8,50	−12,10	−1,30
ΔG_p (kJ/mol)b)	−90,01	−74,11	−58,61		
Bazicitate relativăb)	1,00(103)c)	1,03(106)c)	0,96(99)c)		
[P*]max(10^3mol/L)b)	3,10	2,70	0,50		

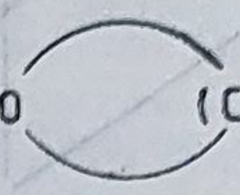
a) Dimetiloxetanul precipită în CH_2Cl_2 şi nu a fost inclus în studiu;
b) Se referă la monomer;
c) $\Delta\nu_{OD}$ (cm^{-1}).

Autorii au stabilit drept iniţiator BF_3/H_2O în domeniul de temperatură −60 — +20° C, solventul fiind CH_2Cl_2. Deşi polimerul a precipitat în sistem, datele cinetice au fost similare celor obţinute de Rose la poliadiţia oxetanului. Energia de activare a procesului a fost de 75,4 kJ/mol (18 kcal/mol) iar raportul k_{tr}/k_p la 25° C de $1,2 \times 10^{-3}$, k_{tr} fiind coeficientul

de transfer degradativ către polimer [811] :



(4—519)

Ionul tensionat format ca urmare a transferului de lanţ către polimer are o reactivitate mai mică decît ionul oxoniu ciclic  , unde $n > 1$.

Penckzek şi col. [811—813] au propus o serie de ecuaţii cinetice care includ şi acest transfer degradativ, cel mai simplu caz fiind cel în care $k_i > k_p$, iniţiatorul fiind astfel consumat complet la începutul poliadiţiei. Dacă $k_p \geqslant k_i$ se impune utilizarea unei concentraţii mici de iniţiator încît acesta să dispară din sistem înaintea consumării monomerului. Ecuaţia cinetică integrată în aceste condiţii este :

$$-\mathrm{d}\ln[M]_t/\mathrm{d}t = k_p[I]_0 - k_{tr}\{[M]_0 \ln([M]_0/[M]_t) - ([M]_0 - [M]_t)\} \quad (4-520)$$

în care $[I]_0$ şi $[M]_0$ reprezintă concentraţiile iniţiale, iar $[M]_t$ concentraţia la timpul t. Dacă reacţia de iniţiere nu se poate neglija, iar consumul de iniţiator este mult mai mare în această etapă decît în cea de propagare, ecuaţia devine :

$$-\mathrm{d}\ln[M]_t/\mathrm{d}t = k_p[I]_0\left\{1 - \exp\left(-k_i\int_{[M]_0}^{[M]_t}[M]\,\mathrm{d}t\right)\right\} - k_{tr}\{[M]_0 \ln([M]_0/[M]_t) - ([M]_0 - [M]_t)\} \quad (4-521)$$

Tratînd transferul degradativ drept un proces ireversibil, Penczek şi Kubisa [812] au obţinut următoarele valori la poliadiţia BCMO iniţiată de sistemul $(i\text{—}C_4H_9)_3Al/H_2O$ în clorbenzen la 70° C :

$$k_i = 1{,}6 \times 10^{-3}\ (\mathrm{L/mol \cdot s}), \quad k_p = 8{,}5\ (\mathrm{L/mol \cdot s})$$

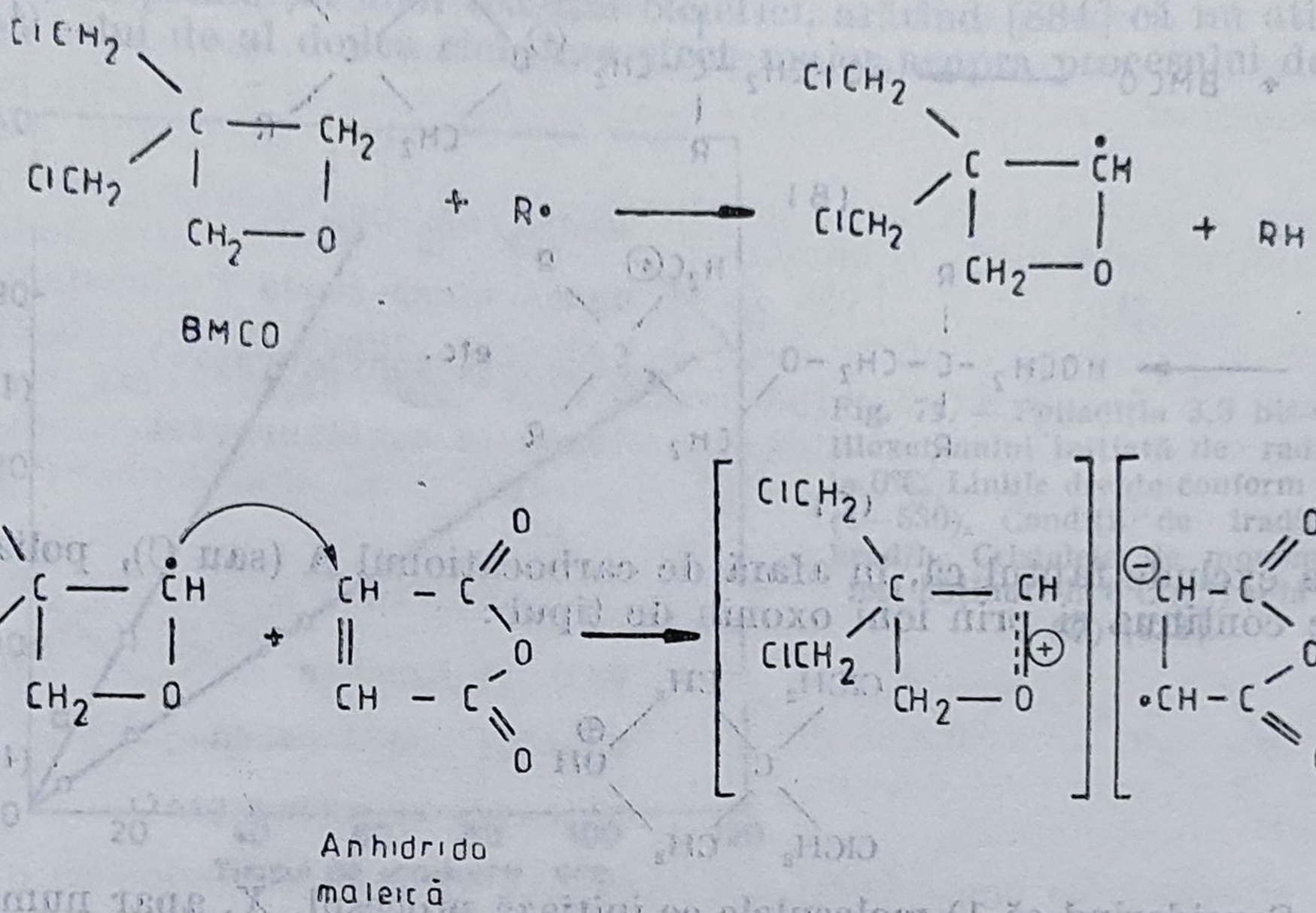
şi

$$k_{tr} = 1{,}2 \times 10^{-3}\ (\mathrm{L/mol.s}).$$

O varietate întreagă de derivaţi ai aluminiului pot iniţia cu uşurinţă poliadiţia BMCO (vezi şi tabela 78), de la $AlCl_3$ [814, 815] la AlR_3, ca atare [743, 752, 812, 816—820] sau în sisteme complexe cu apă [743, 788, 821] sau promotori, de regulă epoxizi (ECH sau PO) [743, 821—823].

Poliadiţia BMCO poate fi iniţiată şi de radicali liberi în prezenţa anhidridei maleice [823, 824], dar mecanismul reacţiilor este tot cationic. Radicalii liberi pot fi generaţi prin iradiere cu radiaţii γ, UV sau prin descompunerea peroxizilor. Contraionul provine din anhidrida maleică (anion-radical) şi este stabilizat prin rezonanţă. Iniţierea poate fi prezen-

tată astfel [824]:



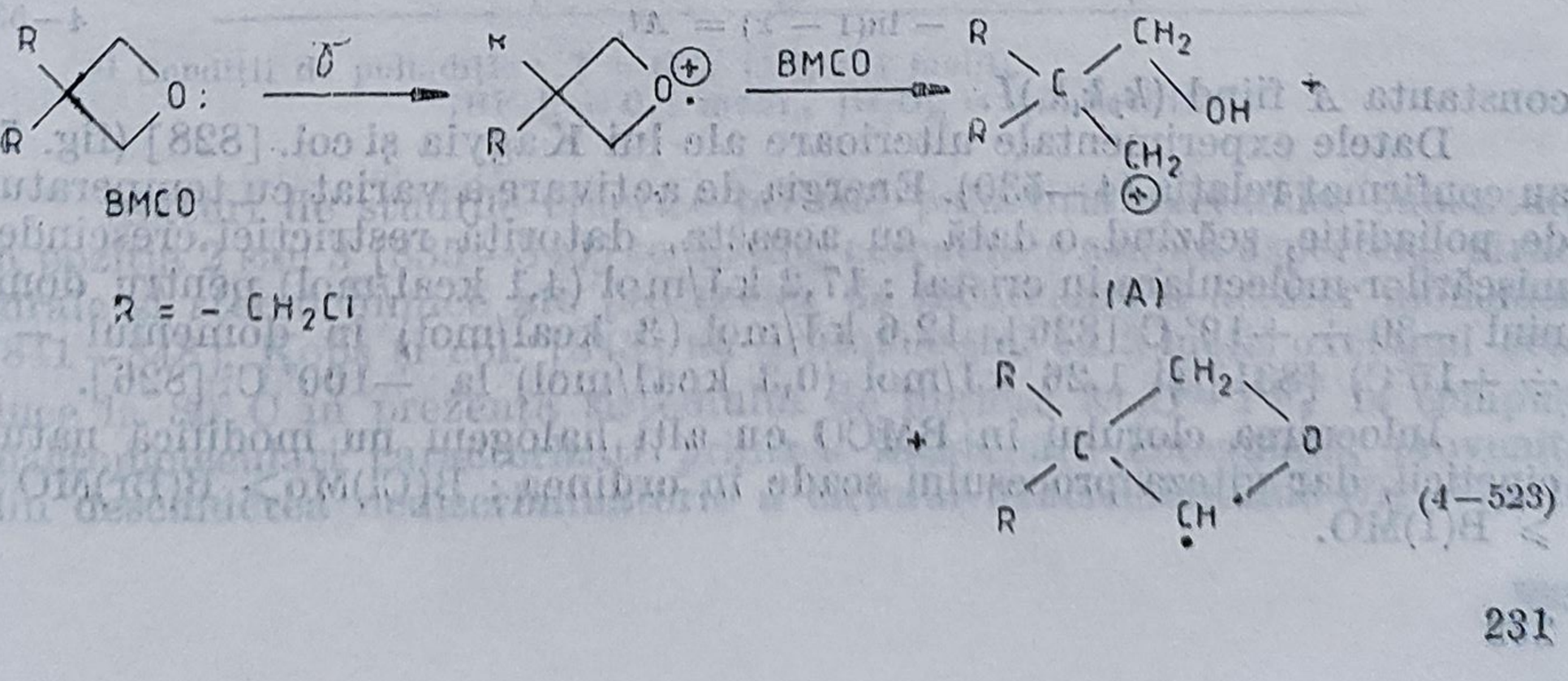
(4—522)

Autorii au dovedit natura ionică a reacțiilor prin studii de conductivitate și prin faptul că înlocuind BMCO cu izobutil vinil eter, IBVE, s-a format aproape exploziv polimer (IBVE nu polimerizează decît prin mecanism cationic).

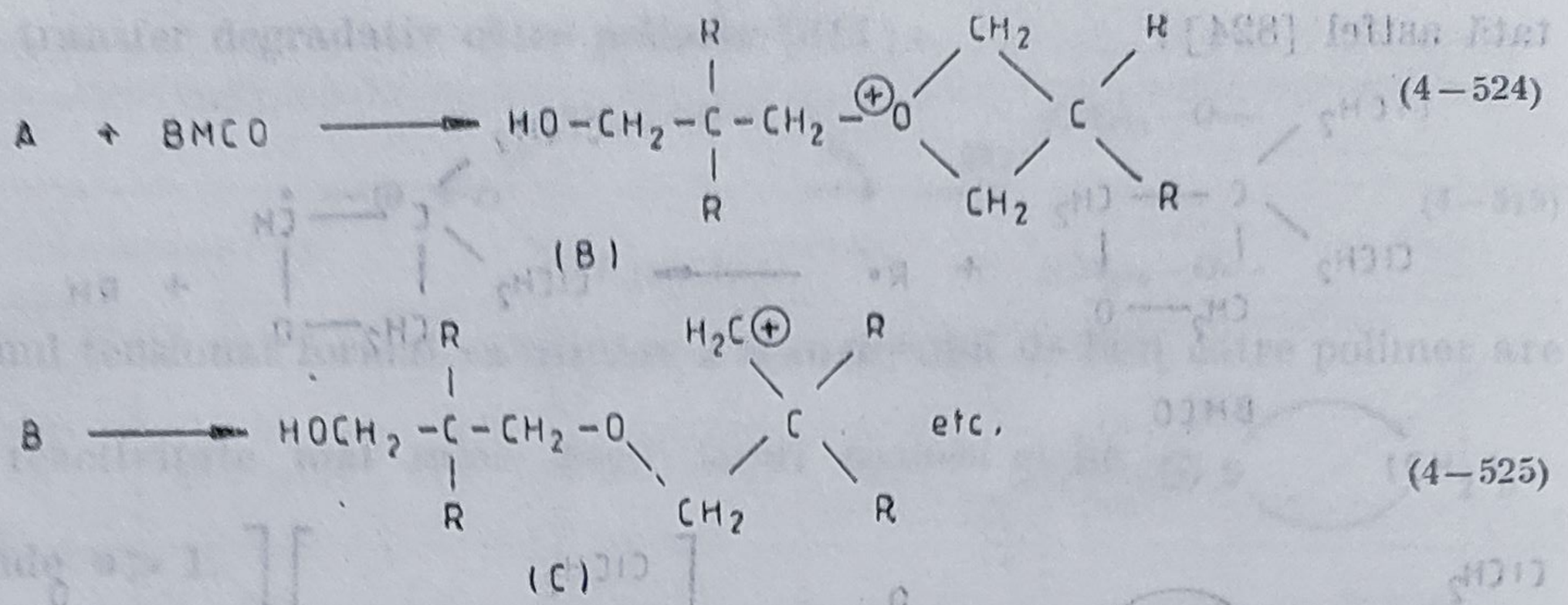
Poliadiția în prezența radiațiilor γ sau UV a fost de ordinul I față de monomer și a avut o energie de activare de 58,6 kJ/mol (14 kcal/mol). Rezultate similare s-au obținut în prezența peroxizilor (de benzoil, 2,4 diclor benzil, lauroil sau *t*-butil), dar energia de activare a crescut la 96,3 kJ/mol (23 kcal/mol).

Azoderivații (AIBN) nu au inițiat acest proces. Polimerii formați au avut o structură identică (din spectrul IR) cu cea a poli(BMCO) obținut cu inițiatori cationici, iar gradul de poliadiție a fost cuprins între 25 și 500.

Oxetanii se încatenează — numai în stare solidă — la iradiere cu flux de electroni sau radiații γ [825—831]. Ultimele inițiază poliadiția acestor monomeri și la temperatura azotului lichid (—197° C). Nakashio și col. [826] au propus în acest caz următorul mecanism:



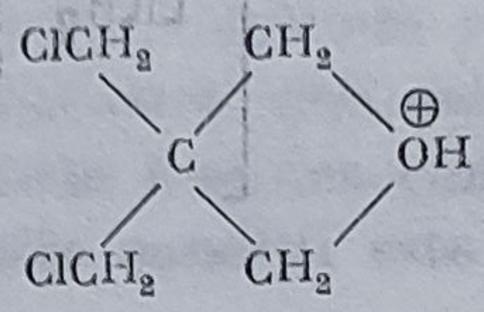
(4—523)



(4—524)

(4—525)

fără a exclude faptul că, în afară de carbocationul A (sau C), poliadiția poate continua și prin ioni oxoniu de tipul:



(4—526)

Considerînd că 1) moleculele ce inițiază procesul, X, apar numai ca urmare a iradierii, 2) viteza de propagare nu depinde de concentrația monomerului, $[M]$, iar 3) terminarea este un proces unimolecular, Hayashi și col. [825, 827] au propus următoarea schemă cinetică:

$$\begin{aligned} &\text{Inițierea:} && \mathrm{d}[X]/\mathrm{d}t = k_i I[M] \\ &\text{Propagarea:} && -\mathrm{d}[M]/\mathrm{d}t = k_p[X] \\ &\text{Terminarea:} && -\mathrm{d}[X]/\mathrm{d}t = k_t[X] \end{aligned} \qquad (4-527)$$

unde I reprezintă doza de iradiere.

La atingerea stării staționare:

$$k_i I[M] = k_t[X] \qquad (4-528)$$

iar viteza de poliadiție se exprimă funcție de conversie, x (fracția de polimer):

$$\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = A(1 - x) \qquad (4-529)$$

Prin integrare, se obține:

$$x = 1 - \mathrm{e}^{-At} \qquad (4-530)$$

și explicitînd:

$$-\ln(1 - x) = At, \qquad (4-531)$$

constanta A fiind $(k_p k_i k_t)I$.

Datele experimentale ulterioare ale lui Kagyia și col. [828] (fig. 71) au confirmat relația (4—530). Energia de activare a variat cu temperatura de poliadiție, scăzînd o dată cu aceasta, datorită restricției crescînde a mișcărilor moleculare în cristal: 17,2 kJ/mol (4,1 kcal/mol) pentru domeniul $-30 \div +19°$ C [826], 12,6 kJ/mol (3 kcal/mol) în domeniul $-78 \div +15°$C) [831] și 1,26 kJ/mol (0,3 kcal/mol) la $-100°$ C [826].

Înlocuirea clorului în BMCO cu alți halogeni nu modifică natura cineticii, dar viteza procesului scade în ordinea: B(Cl)Mo > B(Br)MO ⩾ ⩾ B(I)MO.

Campbell și Foldi [322, 833], respectiv Penczek și Vansheidt [834] au studiat poliadiția unor oxetani bicicl ici, arătînd [834] că nu atît tensiunea celui de al doilea ciclu are efect major asupra procesului de poli-

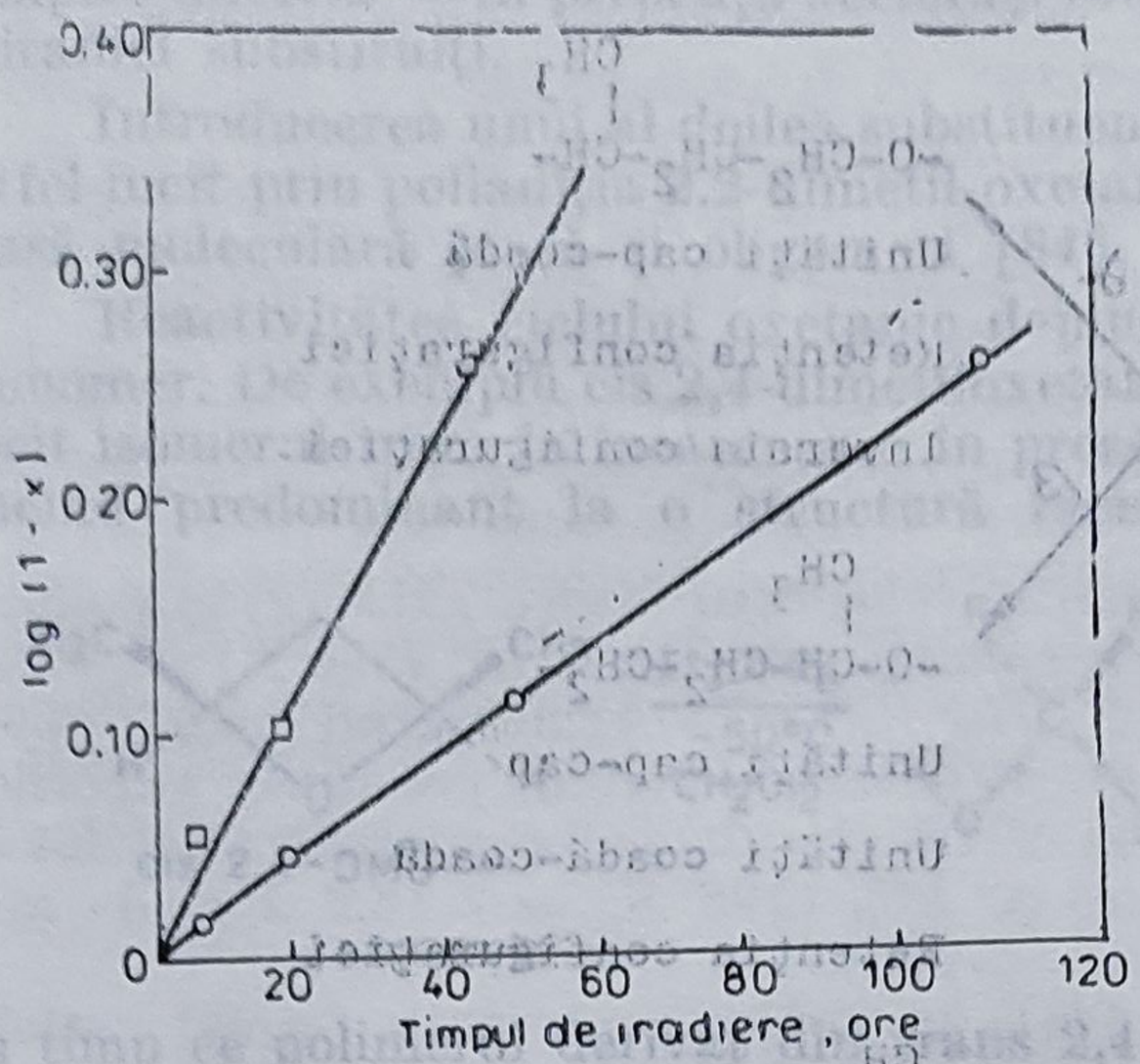
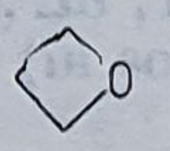
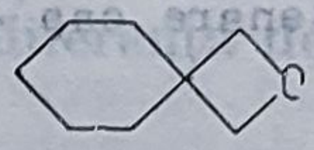
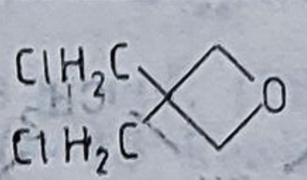


Fig. 71. — Poliadiția 3,3 bis-clormetiloxetanului inițiată de radiații γ la 0°C. Liniile drepte conform relației (4—530). Condiții de iradiere 75 krad/h. Cristalele de monomer au fost obținute la 0°C (□) și la —78°C (○) [828].

adiție cît distribuția densității electronice prin efectele sale asupra bazicității. De exemplu, efectul inductiv atrăgător al halogenilor reduce bazicitatea atomului de oxigen din BCMO, modificînd substanțial viteza relativă de poliadiție a acestui monomer (tabela 83).

Tabela 83

Compararea vitezei de poliadiție a oxetanilor[a] [834]

Monomer	$V_p \times 10^3$ (mol/l·s)	Monomer	$V_p \times 10^3$ (mol/L·s)
	4,0		2,0
	1,8		0,017

[a] Condiții de poliadiție : $T = 0°C$, $[M]_0 = 1$ mol/L, $[BF_3]_0 = 0{,}1$ mol/L, $[H_2O]_0 = 0{,}01$ mol/L.

Alături de studiile cinetice privind poliadiția oxetanilor substituiți în poziția 2 sau 3 [835—840] se disting cercetările asupra aspectelor structurale și stereochimice ale proceselor de încatenare a acestor monomeri [841—848]. Kops și col. [843] au arătat astfel că 2-metil oxetanul conduce la 80° C în prezența sistemului de inițiere $Et_3O^{\oplus}\ PF_6^{\ominus}$ la compuși macromoleculari caracterizați printr-o încatenare neregulată, provenită din deschiderea nediscriminatorie a ciclului oxaciclobutanic (fig. 72), în

timp ce Vandenberg și Robinson [841], Oguni și Hyoda [842], utilizînd inițiatori de „coordinare" ($AlEt_3/H_2O$/acetil-acetonă), au obținut poli(2--metil-oxetan) cu o structură regulată cap-cap.

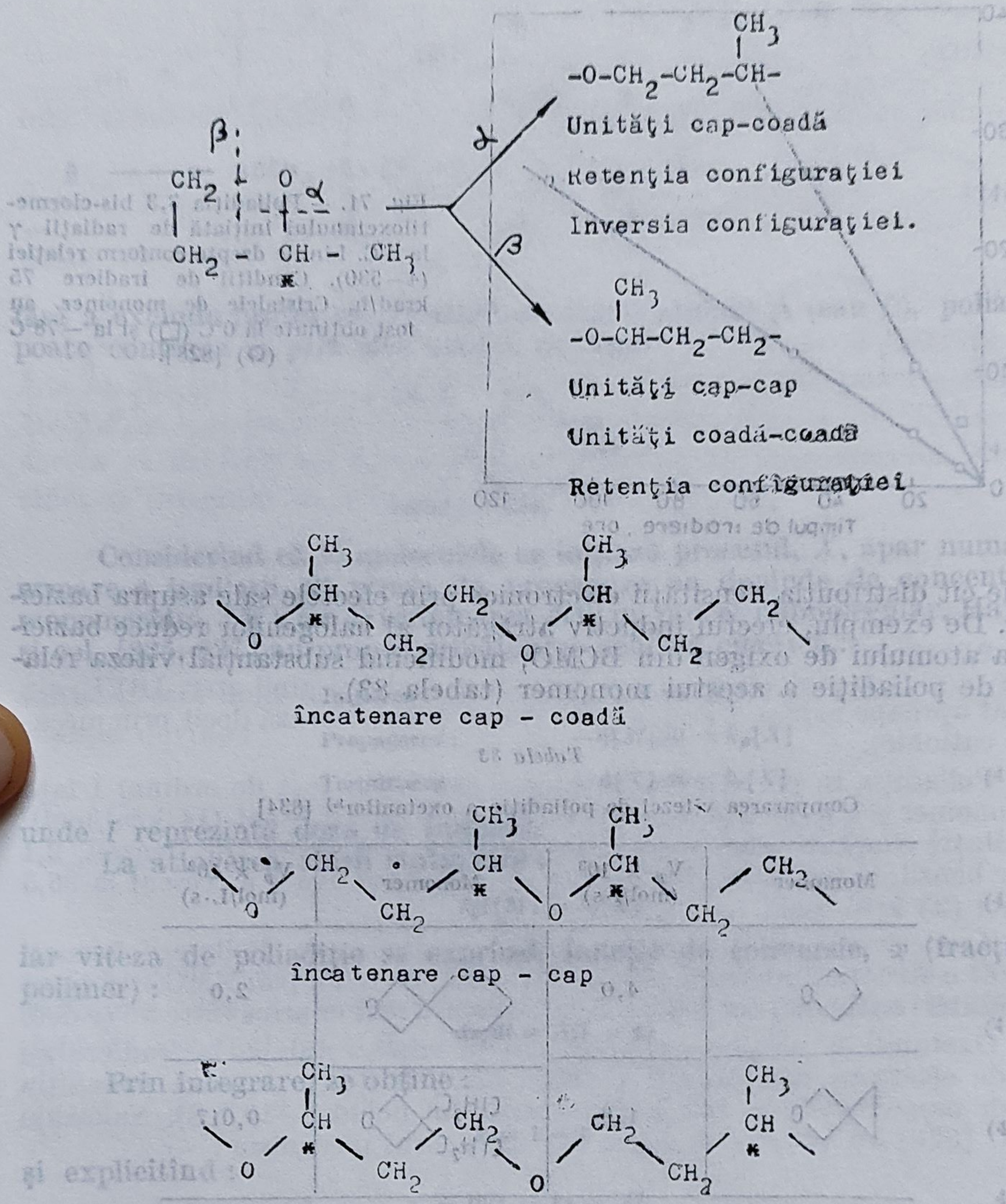


Fig. 72. — Posibilitățile de încatenare a 2-metiloxetanului [844].

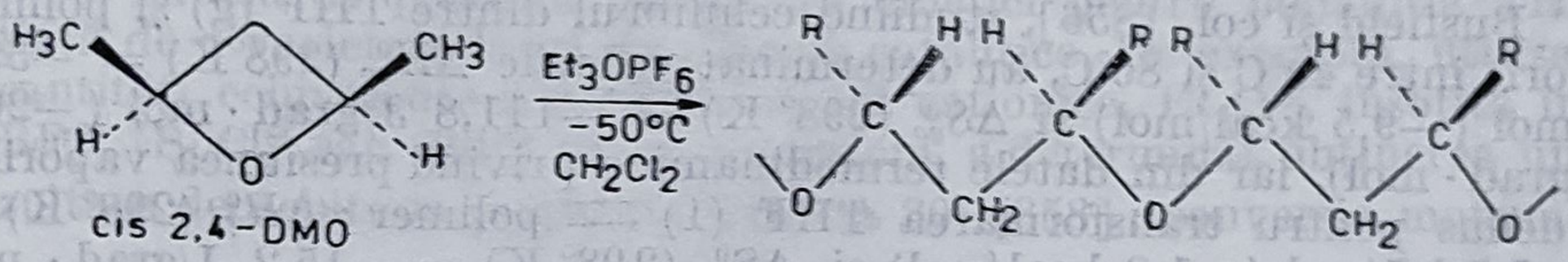
Într-un studiu comparativ privind poliadiția stereoizomerului S(+) 2-metiloxetan cu sistemele $(C_6H_5)_3O^{\oplus}\ PF_6^{\ominus}$ și catalizatorul Vandenberg ($AlEt_3/H_2O$/acetil-acetonă) Kops și col. [844, 845] arată că în prezența inițiatorului de tip carbeniu ($-\overset{|}{C}{}^{\oplus}$) scindarea ciclului are loc preponderent

la legătura α atît cu retenția (triade izotactice Bernoulli) cît și cu inversiunea configurației (triade sindiotactice și heterotactice).

Comportarea oxetanilor substituiți la poziția 2 în aceste procese este complet diferită — în prezența acelorași inițiatori — de cea a monomerilor oxiranici substituiți.

Introducerea unui al doilea substituent descreşte activitatea ciclului astfel încît prin poliadiția 2,2-dimetil-oxetanului se obțin doar polimeri cu masă moleculară joasă și oligomeri [846, 847].

Reactivitatea ciclului oxetanic depinde și de configurația aceluiași monomer. De exemplu cis 2,4-dimetiloxetanul (2,4 DMO) este mai reactiv decît izomerul trans la încatenarea în prezența inițiatorilor cationici conducînd predominant la o structură racemică diizotactică :



(4—532)

în timp ce polimerul derivat din trans 2,4 DMO are o configurație mai mult sau mai puțin ordonată [848].

Spre deosebire de alchilen oxizii 1,3 (oxetanii) din a căror clasă se desprinde o varietate mare de monomeri reactivi în procesele de poliadiție [849], alchilen oxizii 1,4 sînt reprezentați practic de un singur derivat, tetrahidrofuranul (1,4 epoxibutanul sau tetrametilen oxidul), deoarece substituția pe ciclu face nefavorabilă încatenarea — în termeni energetici (vezi 4.1.2.2.).

Poliadiția THF reprezintă, la orice temperatură, o reacție de echilibru. Temperatura limită, T_c (vezi ec. (4—84)) este cuprinsă în domeniul 82—85° C (fig. 2) și a fost determinată pentru procesul de încatenare a THF în masă [850, 851]. Dainton și Ivin [19] au propus ec. (4—533) care descrie dependența $[M]_e$ de temperatură (°K) și modificările de entalpie, ΔH^0_{ss} și entropie, ΔS°, la conversia în soluție a unui mol de monomer într-un mol de polimer (în soluție), ΔG^0_{ss} fiind diferența de energie liberă pentru acest proces :

$$\ln [M]_e = \Delta H^0_{ss}/RT - \Delta S^\circ/R = \Delta G^0_{ss}/RT. \qquad (4-533)$$

Aplicînd această ecuație, Dreyfuss și col. [629] au obținut valorile aproximative : $\Delta H^0_{ss} = -18{,}8$ kJ/mol (-45 kcal/mol) și $\Delta S^\circ = -75{,}4$ J/grad · mol (-18 cal/grad · mol).

Leonard și Maheux [852] au derivat ecuația (4—533) pentru poliadiția THF în domeniul de temperatură 15—50° C, pe baza unui tratament termodinamic [853—855] ce ia în considerare faptul că cele mai multe sisteme de polimer în soluție nu au un comportament ideal :

$$[M]_e = A + B[P] = [M]^0_e + B[P] \qquad (4-534)$$

În această relație A și B sînt parametri termodinamici ce se determină experimental iar P reprezintă concentrația de echilibru a polimerului. Constantele A și B apar în ecuațiile ce corelează volumele molare ale monomerului (V_m), polimerului (V_p) și solventului (V_s) cu parametrii de

interacţiune χ ai energiei libere astfel :

$$\Phi_m = AV_m + B(V_m/V_p)\Phi_p \qquad (4-535)$$

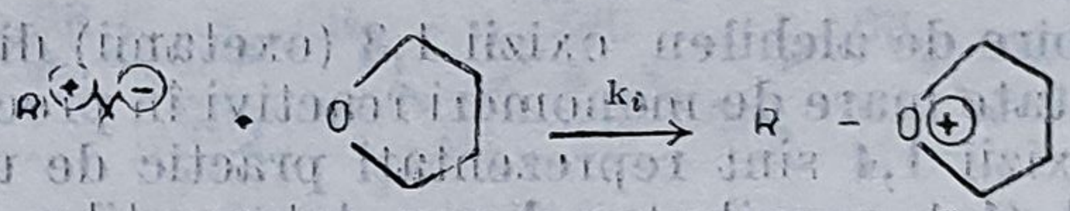
$$\Phi_m = \frac{\sqcup(\Delta G_{lc}/RT) + \ln\alpha + \beta}{\beta + \chi_{mp} - (1/\alpha)} + \frac{\chi_{mp} - \beta}{\beta + \chi_{mp} - (1/\alpha)} \cdot \Phi_p \qquad (4-536)$$

În aceste relaţii, Φ denotă fracţia volumetrică, $\beta = \chi_{ms} - \chi_{sp}(V_m/V_s)$, ΔG_{lc} reprezintă modificarea energiei libere prin conversia unui mol de monomer lichid într-un mol de polimer lichid amorf cu lungimea lanţului infinită iar indicii m, p şi s se referă la monomer, polimer şi, respectiv, solvent (vezi tabela 9). În baza acestor considerente, autorii obţin următoarele date : $\Delta H_{lc} = -15$ kJ/mol ($-3{,}6$ kcal/mol) şi $\Delta S_{lc} = -11{,}7$ u.e (vezi şi tabela 13).

Busfield şi col. [856], studiind echilibrul dintre THF (g) şi polimer (amorf) între 40°C şi 80°C, au determinat valorile ΔH^0_{gc} (298°K) $= -39{,}8$ kJ/mol ($-9{,}5$ kcal/mol) şi ΔS^0_{gc} (298° K) $= -111{,}8$ J/grad · mol ($-26{,}7$ cal/grad · mol), iar din datele termodinamice privind presiunea vaporilor au dedus pentru transformarea THF (1) $\rightleftharpoons$ polimer : ΔH^0_{lc} (298° K) $=$ $= -7{,}5$ kJ/mol ($-1{,}8$ kcal/mol) şi ΔS^0_{lc} (298° K) $= -15{,}2$ J/grad · mol ($-3{,}9$ cal/grad · mol).

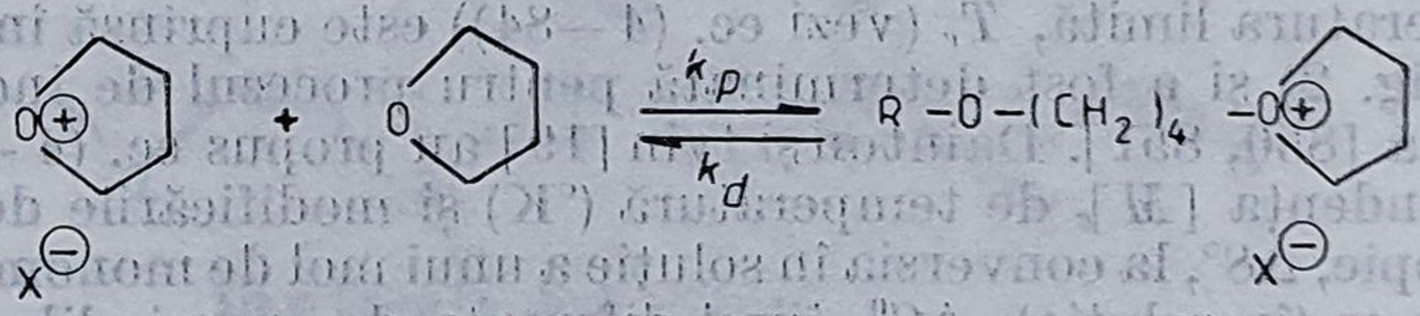
Reacţia de poliadiţie a THF se poate reprezenta formal astfel :

Iniţierea :



(4—537)

Propagarea :



(4—538)

Cinetica poliadiţiei se exprimă în termenii vitezei de reacţie la echilibru fără procese de terminare :

$$-\mathrm{d}[M]/\mathrm{d}t = k_i[I]([M] - [M]_e) + k_p([I]_0 - [I])/([M] - [M]_e) \qquad (4-539)$$

în care $[I]$ şi $[M]$ sînt concentraţiile iniţiatorului şi respectiv THF, iar $[M]_e$ reprezintă concentraţia monomerului la echilibru.

Pentru o iniţiere rapidă, viteza în primele momente ale reacţiei este direct proporţională cu concentraţia iniţială $[I]_0$ ($[I]$ este foarte mic) :

$$-\mathrm{d}[M]/\mathrm{d}t = k_p[I]_0([M] - [M]_e) \qquad (4-540)$$

iar concentraţia centrilor activi este virtual $[\mathrm{I}]_0$.

Integrînd ec. (4—540) se obţine

$$k_p t = \frac{1}{[I]_0} \ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \qquad (4-541)$$

Viteza de dispariţie a iniţiatorului va fi :

$$-\mathrm{d}[I]/\mathrm{d}t = k_i[I]([M] - [M]_e). \qquad (4-542)$$

Ecuaţia (4—541) s-a verificat practic pentru o serie mare de sisteme catalitice. În unele cazuri însă, datorită neiniţierii instantanee (apariţia unei perioade de inducţie) sau vitezei mici de iniţiere a fost necesară ajustarea acesteia funcţie de fenomenele observate experimental. Astfel, Vofsi şi Tobolsky [857], utilizînd sistemul $(C_2H_5)_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ conţinînd ^{14}C, au demonstrat valabilitatea ecuaţiei (4—541) şi (4—542) pînă la conversii de 15% (eficienţa catalizatorului a fost mai mare de 90%) arătînd că aceste relaţii, în absenţa unui termen care să ia în considerare şi procesele de terminare, trebuie tratate cu rezervă la conversii mai mari.

Cinetica reacţiei de încatenare a THF şi în consecinţă masa moleculară a polimerilor formaţi sînt influenţate atît de temperatura la care este condus procesul cît şi de natura contraionului, iniţierea rapidă nefiind o caracteristică comună tuturor sistemelor catalitice.

Tabela 84 prezintă parametrii cinetici pentru poliadiţia THF iniţiată de o varietate largă de sisteme catalitice. De exemplu, utilizarea în cantităţi echivalente a aceleiaşi specii cationice, $Et_3O^{\oplus}$, însoţită însă de $BF_4^{\ominus}$, $SbCl_6^{\ominus}$ sau $SbF_6^{\ominus}$ drept contraioni, a determinat obţinerea unor rezultate deosebite la poliadiţia THF la 30° [858]: conversia monomerului

Tabela 84

Parametrii cinetici pentru poliadiţia THF

Sistemul de iniţiere		Solvent	Temp. °C	E_a kJ/mol	$10^3 \times k_p$ L/mol·s	Observaţii
Cation	Contraion					
$Et_3O^{\oplus}$	$BF_4^{\ominus}$	CH_2Cl_2	0	—	3,7	$10^4 \cdot k_i = 2$(L/mol·s) $10^5 \cdot k_t = 1(s^{-1})$
$Et_3O^{\oplus}$	$SbCl_6^{\ominus}$	fără	20	62,8	—	
$Et_3O^{\oplus}$	$SbF_6^{\ominus}$	CH_2Cl_2	0	—	5,89	
$Et_3O^{\oplus}$	$PF_6^{\ominus}$	CH_2Cl_2	0	—	4,19	
$Et_3O^{\oplus}$	$AlCl_4^{\ominus}$	CH_2Cl_2	0	—	—	$10^4 \cdot k_i = 2$(L/mol·s) $10^5 \cdot k_t = 1000\,(s^{-1})$
$Et_3O^{\ominus}$	$ClO_4^{\ominus}$	CH_2Cl_2	0	—	4,10	
$(C_6H_5)_3C^{\oplus}$	$SbCl_6^{\ominus}$	fără	—	50,2	—	
$CH_3CO^{\oplus}$	$SbF_6^{\ominus}$	CH_3NO_2	0	—	1,47[a]	
$BF_3 \cdot Et_2O$ — ECH		fără	0—40	55,7	—	$10^{-8}Ap = 1,64$ (L/mol·s)
$BF_3 \cdot Et_2O$ — ECH		Et_2O	20	—	16,6	$k_d = 4,67\,(s^{-1})$
$BF_3 \cdot Et_2O$ — ECH		Et_2O	0	—	3,7[b]	
$BF_3 \cdot Et_2O$ — ECH		fără	0	—	4,5	
$BF_3 \cdot Et_2O$ — ECH		CH_2Cl_2	0	50,2	4,1	$10^{-8}A_p = 0,11$ (L/mol·s)
$AlEt_3 \cdot H_2O$—ECH		C_6H_{12}	0	—	14,0	
$AlEt_3 \cdot H_2O$—ECH		fără	0	—	12,8(6,6)	
$AlEt_3 \cdot H_2O$—PO		fără	0	—	6,0	
$AlEt_3 \cdot H_2O$—BPL[c]		fără	0	—	6,7	
$AlEt_2Cl \cdot THF$—ECH		fără	0		7,8	
$SnCl_4 \cdot THF$—ECH		fără	0		6,2	

a) Iniţiere lentă, presupus rapidă în calcul.
b) Valoare teoretică.
c) β-propiolactonă.

și vîscozitatea poli(tetrahidrofuran)ului (pTHF) format în prezența $BF_4^{\ominus}$ și $SbCl_6^{\ominus}$ au fost mai mici decît în cazul sistemului cu $SbF_6^{\ominus}$, dar în timp ce vîscozitatea polimerului cu $BF_4^{\ominus}$ a rămas aceeași (datorită proceselor de terminare) după atingerea unei conversii constante, cea a pTHF cu $SbCl_6^{\ominus}$ începe să descrească (datorită proceselor de transfer și terminare). În mod similar, într-un studiu condus la 0°C, Saegusa și col. [807] au observat diferențe cinetice mari la utilizarea sistemelor $Et_3O^+/BF_4^{\ominus}$ și $Et_3O^{\oplus}/AlCl_4^{\ominus}$, în special în ceea ce privește variația concentrației centrilor activi, $[P^*]$, și a consumului de inițiator (fig. 73 și fig. 74).

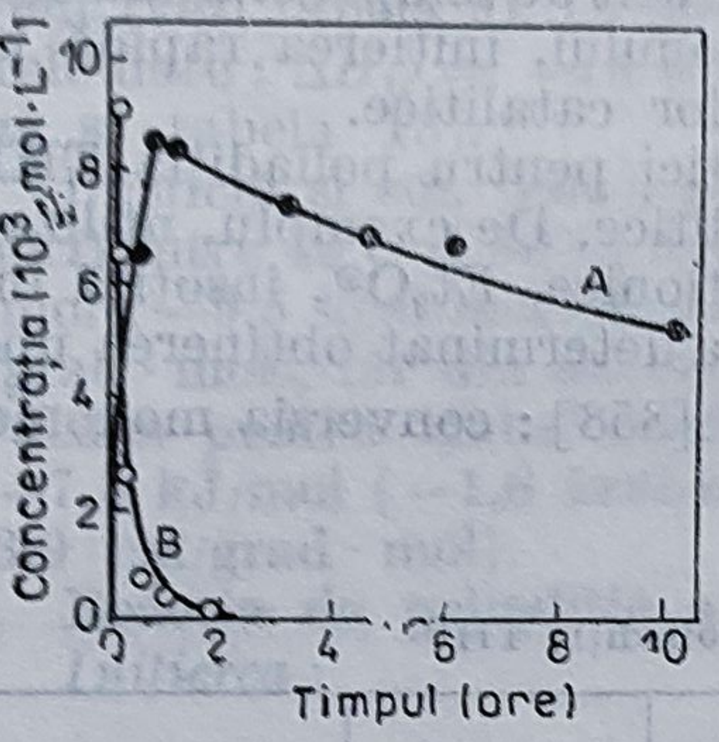


Fig. 73. — Variația concentrațiilor $[P^*]$ (curba *A*) și $[Et_3O^{\oplus}]$ (curba *B*) la poliadiția THF în CH_2Cl_2 inițiată de $Et_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ la 0°C [807].

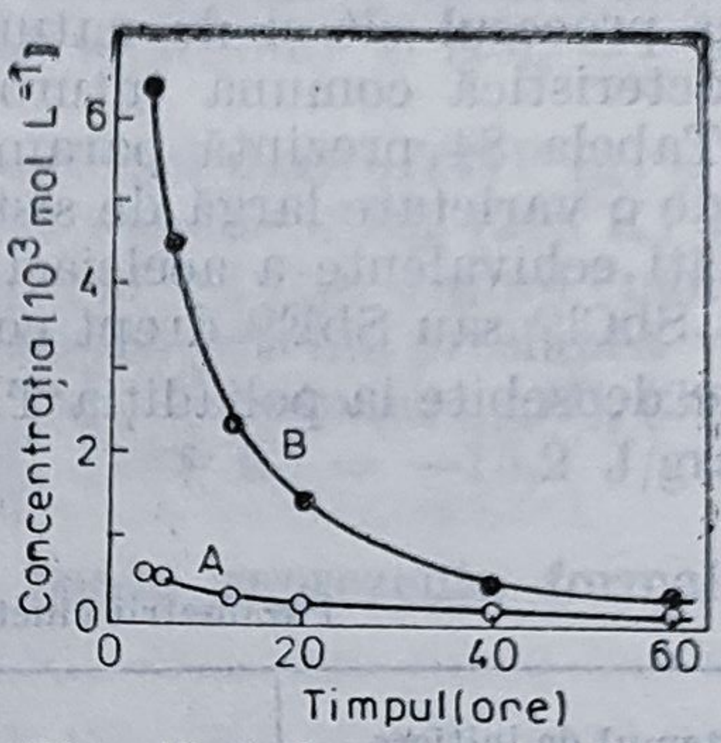
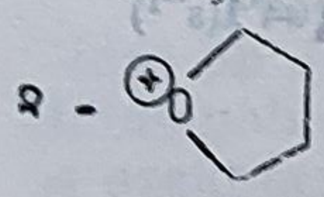


Fig. 74. — Variația concentrațiilor $[P^*]$ (curba *A*) și $[Et_3O^{\oplus}$ (curba *B*) la poliadiția THF în CH_2Cl_2 inițiată de $Et_3O\oplus AlCl_4^{\ominus}$ la 0°C [807].

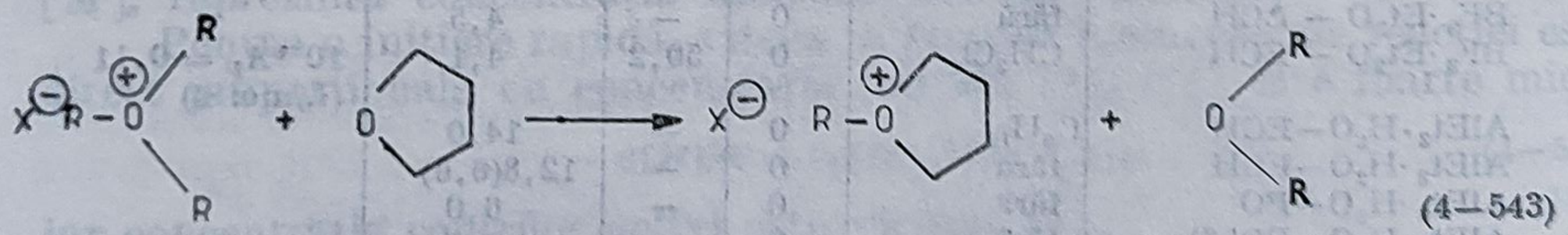
Inițierea necesită formarea unui ion oxoniu terțiar THF, specia



trebuind să ia naștere înainte să se declanșeze procesele de propagare. În mod convențional se consideră că această specie ionică poate apărea în patru moduri [779]:

a) reacția cu un ion trialchil oxoniu prezent în sistem;
b) formarea „in situ" a ionului oxoniu;
c) adiția unui ion carboniu;
d) extragerea unui atom de hidrogen.

a) În primul caz (a) inițierea are loc probabil prin atacul atomului de oxigen al THF asupra unui atom de carbon α față de atomul de oxigen al ionului trialchil oxoniu:



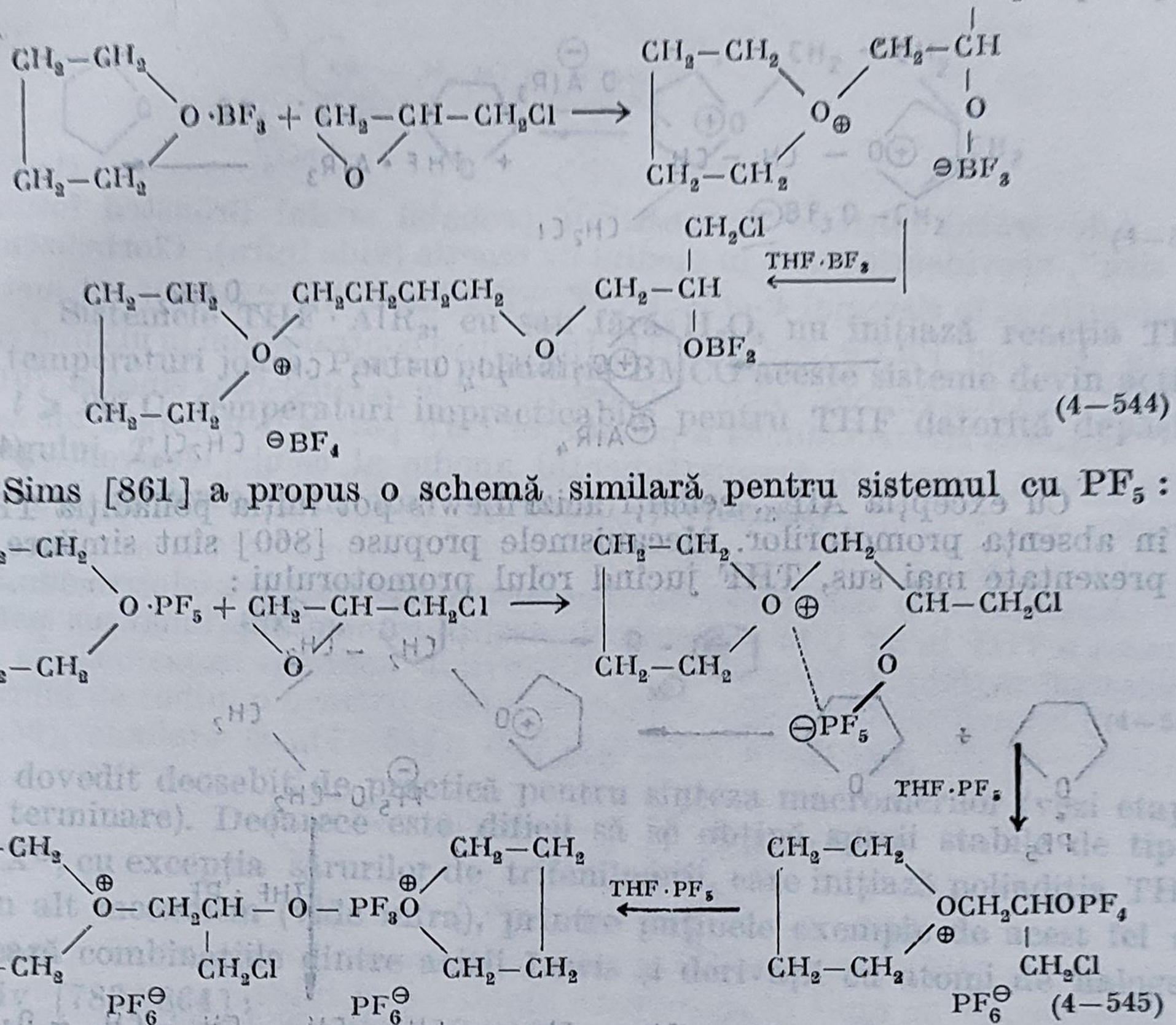
(4—543)

Acest mod de inițiere este rapid și cel mai utilizat sistem este $Et_3O\oplus BF_4^{\ominus}$. Fiecărui mol de inițiator îi revine un mol de lanțuri de pTHF. Dezavantajul constă în dificultatea preparării ionilor oxoniu în stare pură și în sensibilitatea acestora la urmele de apă.

b) Formarea „in situ" a ionilor oxoniu este oglindită de reacția (4—384) prin care apar sărurile Meerwein. În acest caz ECH are rol de

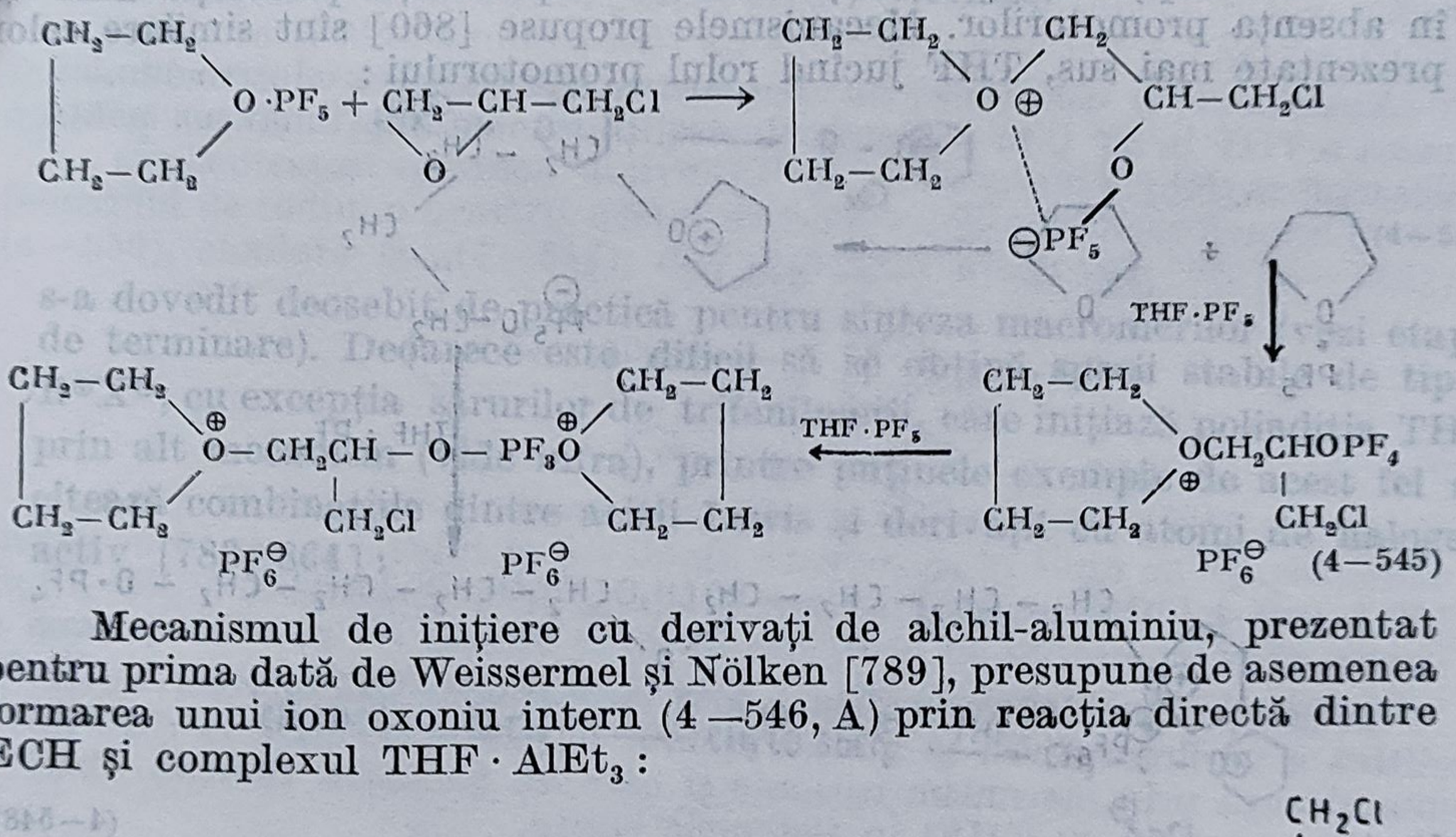
promotor (alegerea unei căi de reacție cu valoare energetică mai coborîtă) deoarece formarea directă a $Et_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ din $Et_2O \cdot BF_3$ și EtF este foarte lentă, în timp ce reacția dintre ECH și $Et_2O \cdot BF_3$ este practic instantanee [859].

Dreyfuss și col. [860] consideră că procesele descrise de ec. (4—384) pot fi aplicate la THF astfel :



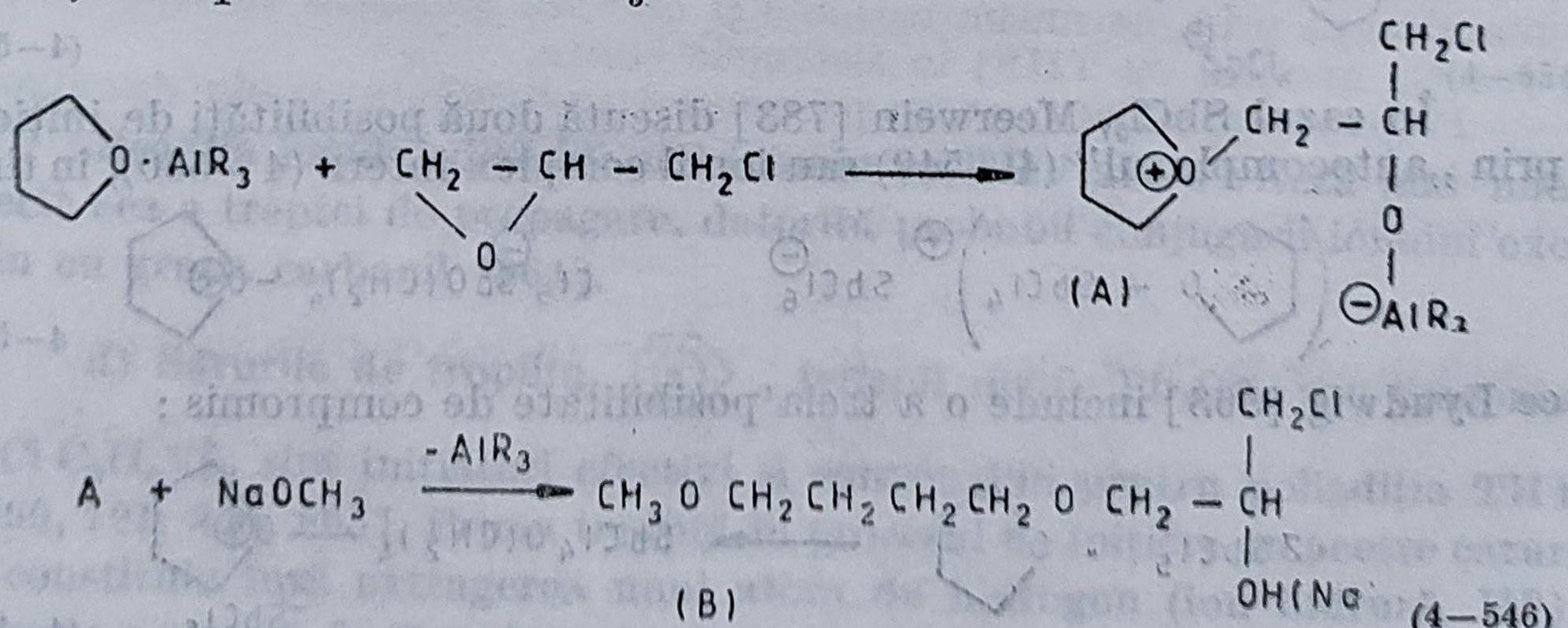
(4—544)

Sims [861] a propus o schemă similară pentru sistemul cu PF_5 :



(4—545)

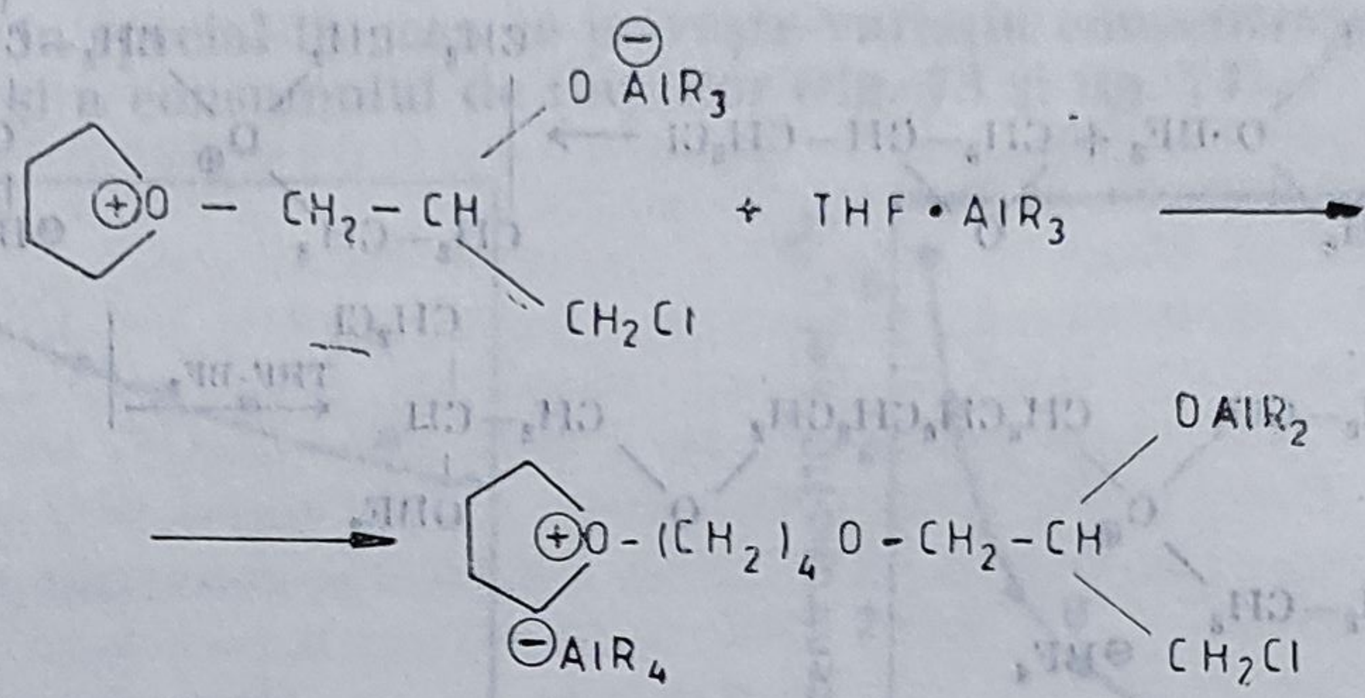
Mecanismul de inițiere cu derivați de alchil-aluminiu, prezentat pentru prima dată de Weissermel și Nölken [789], presupune de asemenea formarea unui ion oxoniu intern (4—546, A) prin reacția directă dintre ECH și complexul $THF \cdot AlEt_3$:



(4—546)

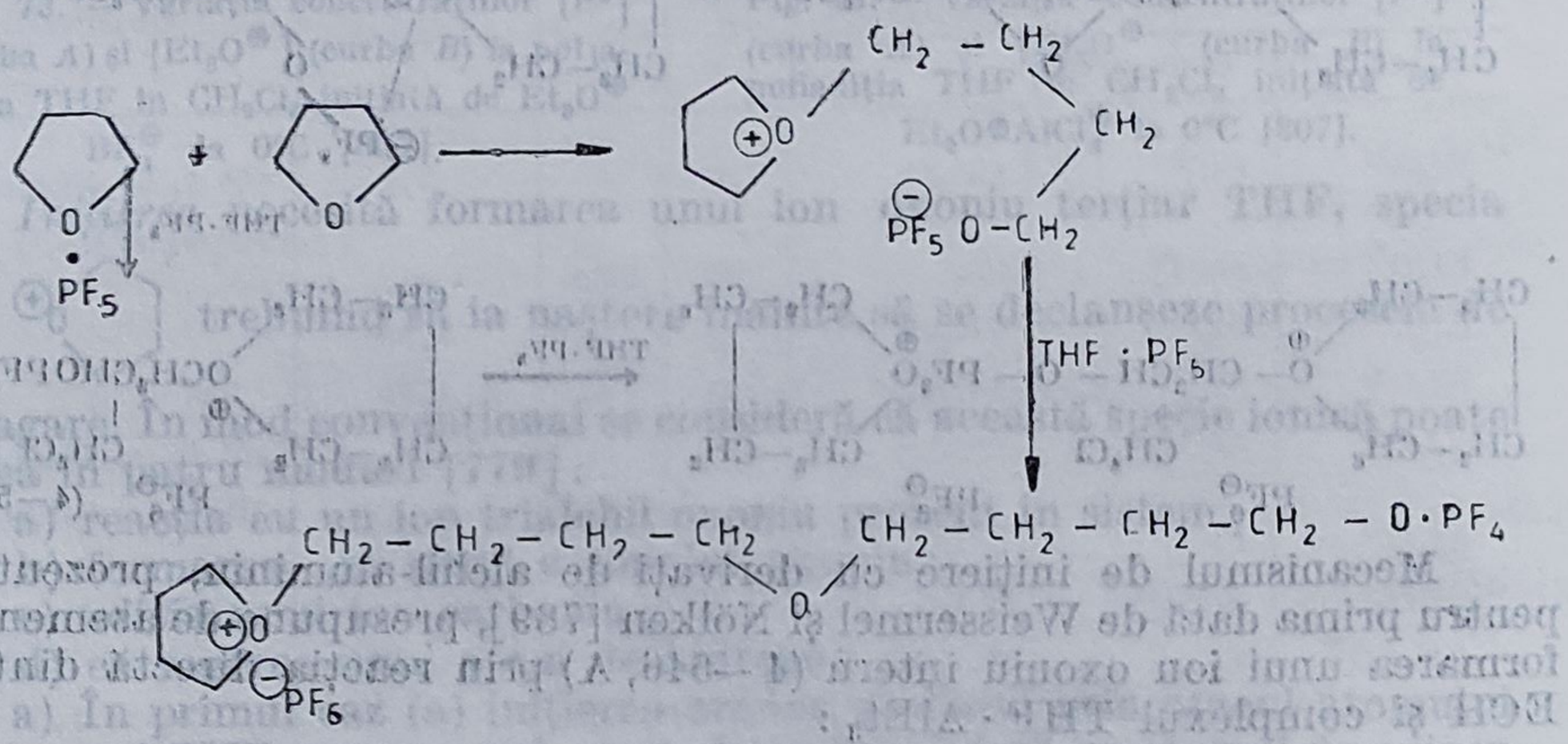
Intermediarul ionic (A) a fost evidențiat indirect de către Saegusa și col. [862] prin identificarea cromatografică a alcoolului (B) (4—546) format în urma stopării reacției cu metoxid de sodiu la 2 min. după inițiere.

În mod analog ecuațiilor (4—544) și (4—545) Dreyfuss și col. consideră treapta următoare de reacție, cu separarea contraionului $\overset{\ominus}{A}lR_4$ [860]:



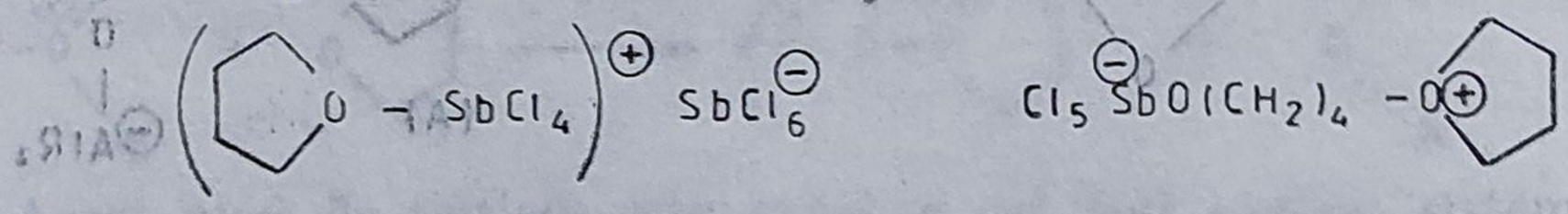
(4—547)

Cu excepția AlR_3, ceilalți acizi Lewis pot iniția poliadiția THF și în absența promotorilor. Mecanismele propuse [860] sînt similare celor prezentate mai sus, THF jucînd rolul promotorului:



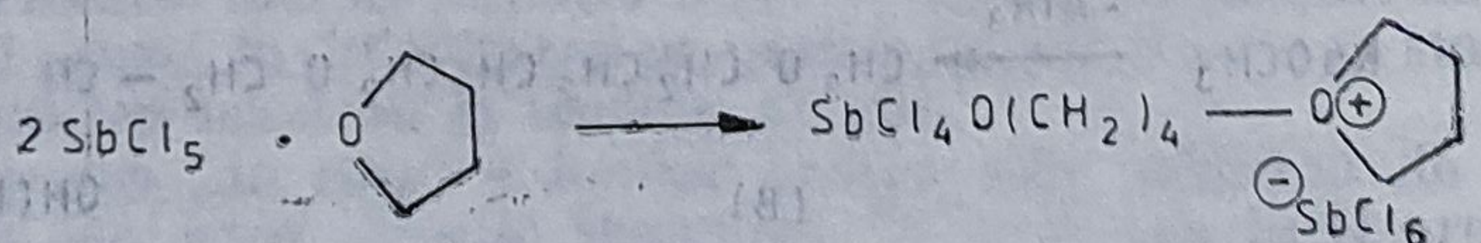
(4—548)

În cazul $SbCl_5$, Meerwein [783] discută două posibilități de inițiere, prin „autocomplexul" (4—549) sau ionul complex intern (4—550), în timp



(4—550)

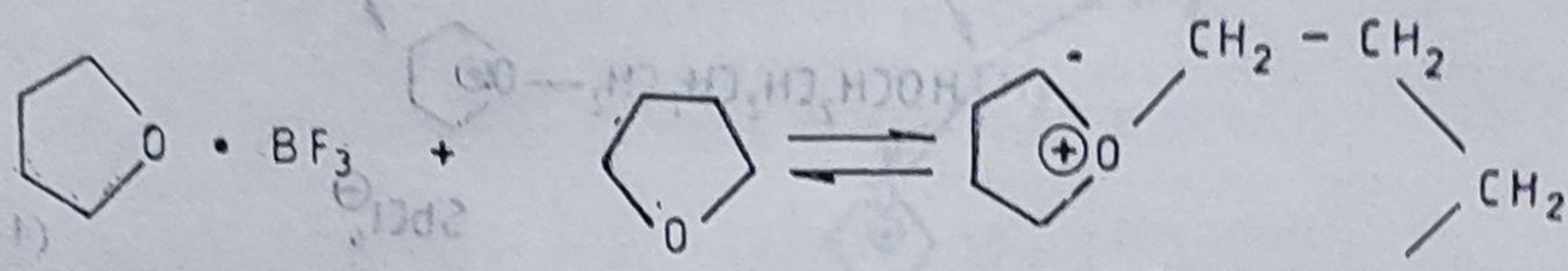
ce Lyudwig [863] include o a treia posibilitate de compromis:



(4—551)

Atît inițierea cu PF_5 cît și cea cu $SbCl_5$ sînt procese lente și la finele reacției de poliadiție se regăsește încă o cantitate însemnată de acid Lewis.

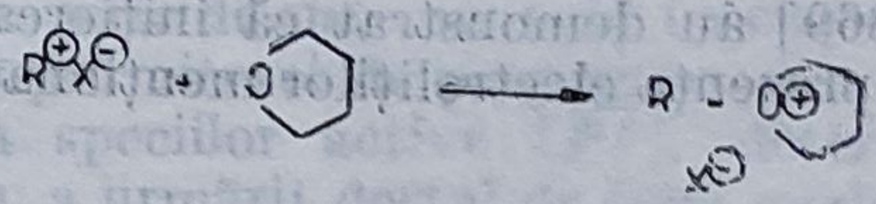
În absența promotorilor, BF_3 nu inițiază poliadiția THF decît la concentrații înalte (mai mari de 5 moli%) datorită probabil echilibrului [864]:



(4—552)

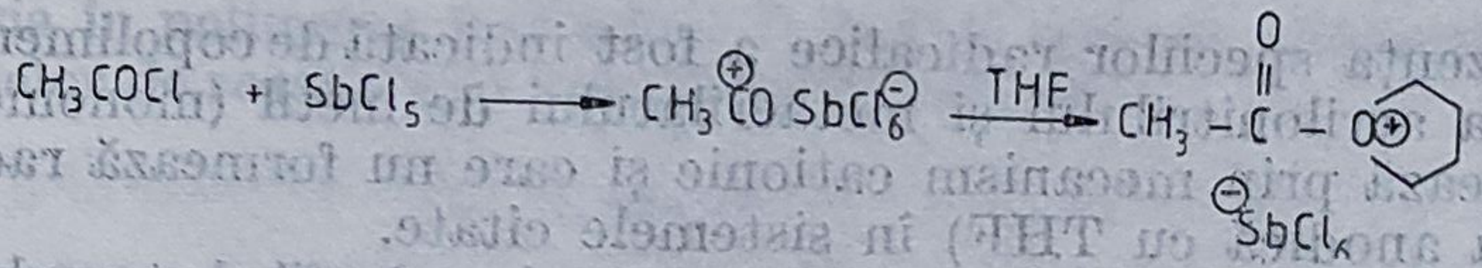
Sistemele $THF \cdot AlR_3$, cu sau fără H_2O, nu inițiază reacția THF la temperaturi joase. Pentru poliadiția BMCO aceste sisteme devin active la $t \geqslant 90°$ C, temperaturi impracticabile pentru THF datorită depășirii pragului T_c.

c) Inițierea prin ioni carboniu preformați



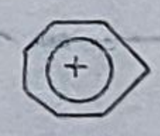
(4—553)

s-a dovedit deosebit de practică pentru sinteza macromerilor (vezi etapa de terminare). Deoarece este dificil să se obțină specii stabile de tipul $R^{\oplus}X^{\ominus}$, cu excepția sărurilor de trifenilmetil, care inițiază poliadiția THF prin alt mecanism (vide infra), printre puținele exemple de acest fel se citează combinațiile dintre acizii Lewis și derivații cu atomi de halogen activ [783, 864]:

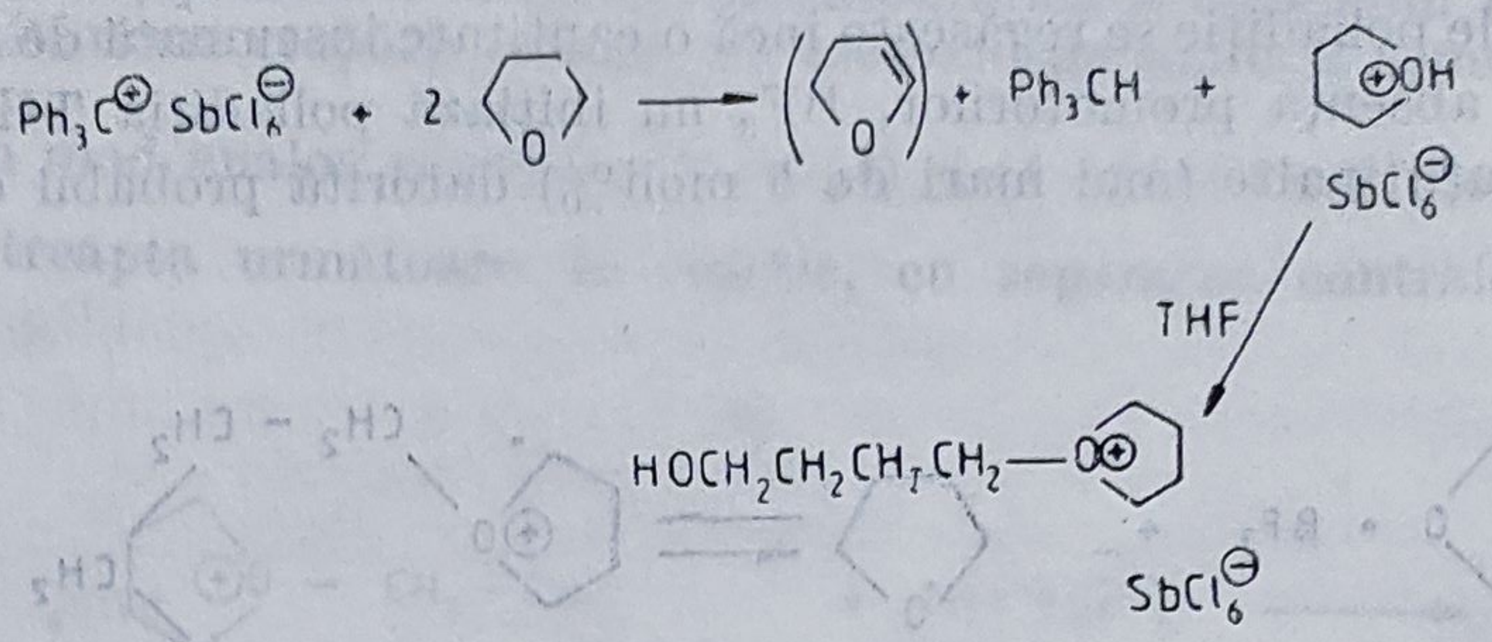


(4—554)

Reacția ionului dialchil acil oxoniu cu THF are o viteză mai mică decît cea a treptei de propagare, datorită probabil conjugării ionului oxoniu cu grupa carbonil [864].

d) Sărurile de tropiliu,  , trifenil metil, $Ph_3C^{\oplus}$, sau diazoniu, 4-Cl $C_6H_4N_2^{\oplus}$, sînt inițiatori efectivi și convenabili pentru poliadiția THF [790, 791, 850, 865]. Prima treaptă în procesul de inițiere în aceste cazuri o constituie însă extragerea unui atom de hidrogen (ion hidrură, $H^{\ominus}$), schema propusă de Dreyfuss și colab. [866] pentru sistemul $Ph_3Cl^{\oplus}SbCl_6^{\ominus}$/

THF fiind următoarea :

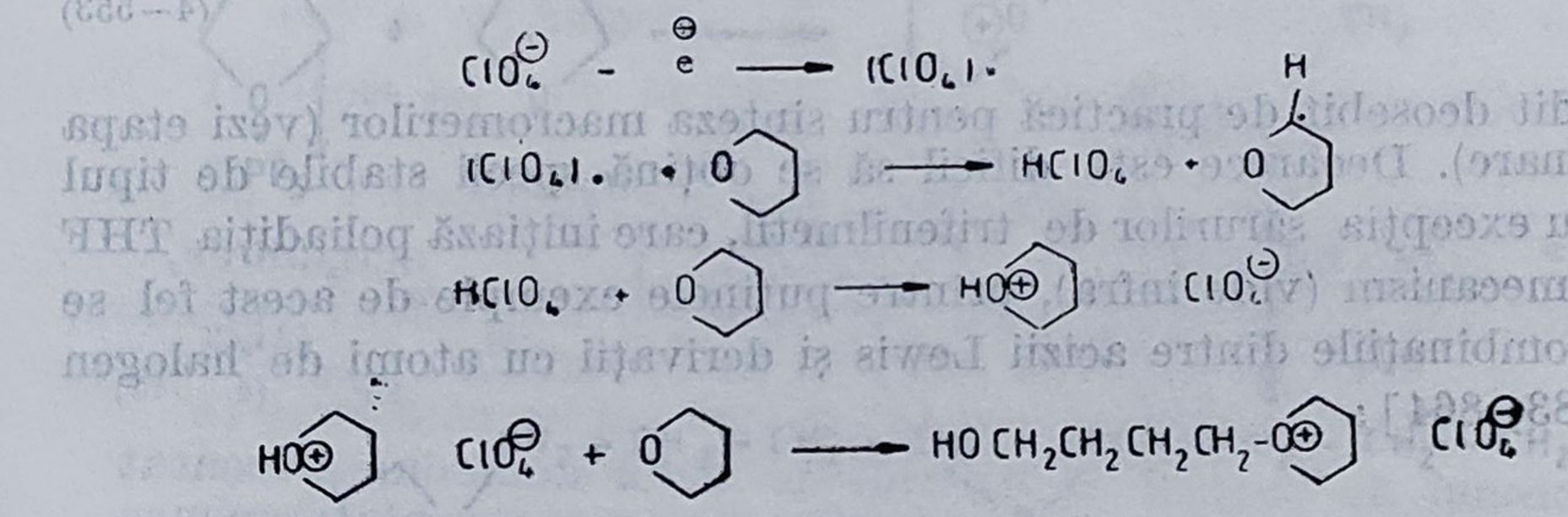


(4—555)

Adevăratul inițiator îl constituie probabil acidul Brönsted format „in situ", neevidențiat însă în mediul de reacție (vide infra). Clorbenzenul s-a identificat în sistemul 4 —$ClC_6H_4N_2^{\oplus}PF_6^{\ominus}$/2 metil · THF iar trifenil metanul în sistemul $Ph_3C^{\oplus} \cdot SbCl_6^{\ominus}$/THF. Înlocuirea contraionului în ultimul caz cu $PF_6^{\ominus}$ nu a determinat modificări esențiale ale parametrilor cinetici [791].

Inițierea electrochimică a poliadiției THF pare a fi datorată tot acidului protic apărut în compartimentul anodic al celulei electrolitice în prezența sărurilor de genul $(C_4H_9)_4N^{\oplus}ClO_6^{\ominus}$ [867 —896], $Li^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ sau $(C_2H_5)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$.

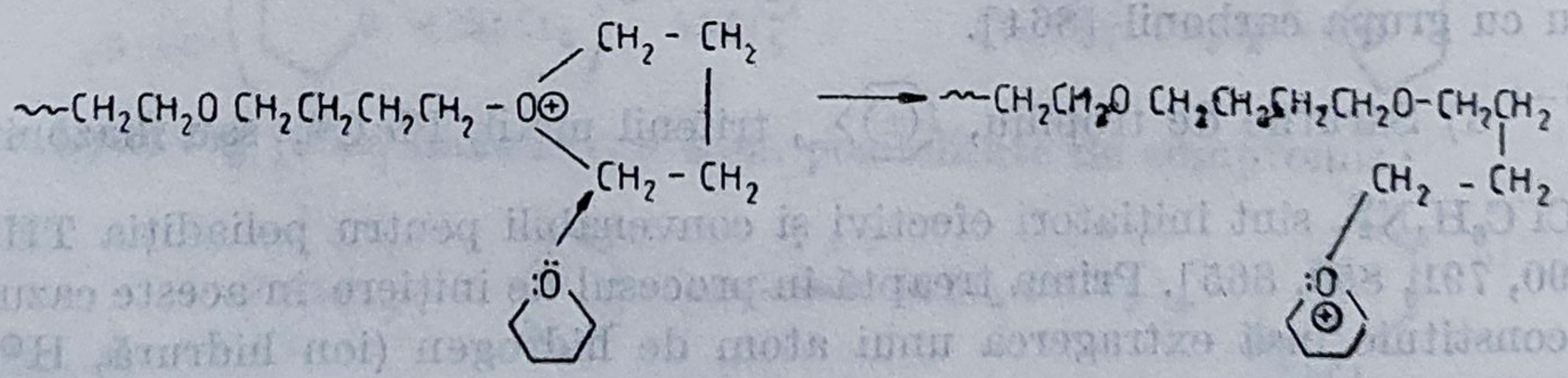
Nakahama și col. [869] au demonstrat că inițierea electrochimică în masă a THF la 30° C în prezența electroliților menționați mai sus poate fi descrisă astfel :



(4—556)

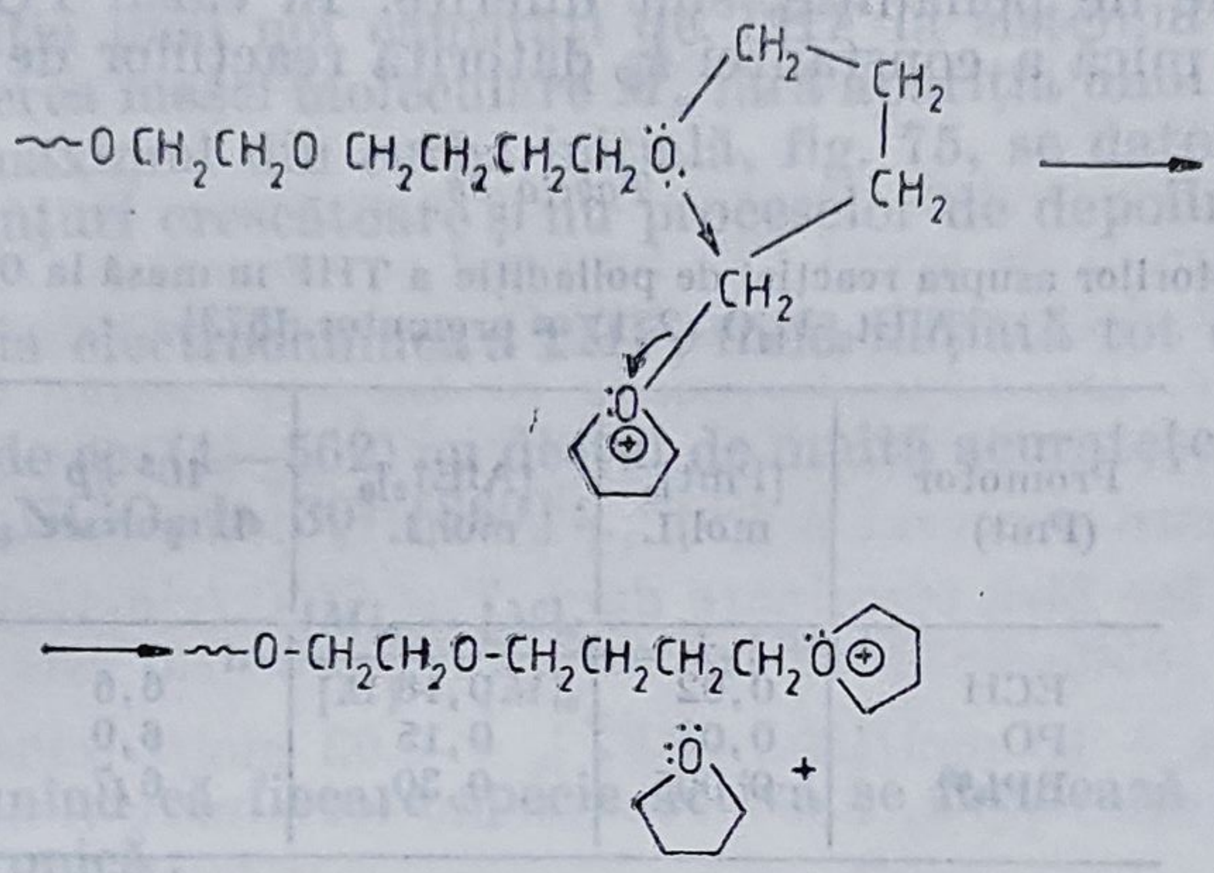
Prezența speciilor radicalice a fost indicată de copolimerizarea electrolitică a acrilonitrilului și metacrilatului de metil (monomeri care nu polimerizează prin mecanism cationic și care nu formează radicali liberi în reacția anodică cu THF) în sistemele citate.

Propagarea adiției decurge prin atacul nucleofil al atomului de oxigen din monomer asupra unuia din atomii de carbon ciclici adiacenți ionului oxoniu (ec. (4—557)) :



(4—557)

Atacul asupra atomului de carbon din lanț, adiacent oxigenului ciclic, nu determină propagarea deoarece nu se formează un nou ion oxoniu. Reacția de propagare implică însă acest atom de carbon în atacul nucleofil ce are drept rezultat expulzarea unei unități de THF :



(4—558)

O discuție mai în detaliu asupra propagării poliadiției heterociclurilor cu oxigen va fi făcută în partea ce tratează poliadiția dioxolanului.

Saegusa și Matsumoto [870] au examinat cinetica poliadiției THF în masă la 0°C cu o serie de sisteme (acid Lewis) — ECH urmărind efectul acidului Lewis asupra vitezei de propagare.

Concentrația speciilor active $[P^*]$, determinată prin reacția cu fenoxidul de sodiu, a urmărit destul de fidel modelul cinetic descris de ec. (4—559), similară ec. (4—517), obținută prin integrarea ec. (4—540) :

$$\ln \frac{[M]_{t_1} - [M]_e}{[M]_{t_2} - [M]_e} = k_p \int_{t_1}^{t_2} [P^*]\, dt \qquad (4-559)$$

La poliadiția cu sistemul $BF_3 \cdot ECH$ concentrația $[P^*]$ a crescut inițial încet și s-a stabilit la o valoare constantă, în timp ce cu sistemele $SnCl_4 \cdot ECH$ și $AlEt_2Cl \cdot ECH$, după o inițiere rapidă, ($[P^*]$ mare), $[P^*]$ a descrescut la fel de repede datorită reacțiilor de terminare și în consecință conversia în polimer a fost mică. În pofida acestor diferențe, constantele vitezelor de reacție sînt apropiate (tabela 85).

Tabela 85

Efectul acidului Lewis (AL) asupra constantei de viteză a poliadiției în masă a THF la 0°C cu sistemul (acid Lewis) ·ECH [870]

AL	$[Al]_0$ mol/L	$[ECH]_0$ mol/L	$10^3 \cdot kp$ L/mol ·sec
BF_3	0,011	0,010	4,5
BF_3	0,021	0,020	4,6
BF_3 [a)]	0,025	0,020	4,1
$SnCl_4$	0,028	0,029	5,8
$SnCl_4$	0,055	0,053	6,7
$AlEt_2Cl$	0,054	0,051	7,8

a) Poliadiția în soluție de CH_2Cl_2, $[THF]_0 = 6{,}3$ mol/l.

Saegusa și col. [871—873] au urmărit și efectul diferiților promotori la poliadiția THF cu sistemul $AlEt_3 \cdot H_2O$ (2 : 1) — promotor. Datele obținute (tabela 86) atestă că natura promotorului nu afectează în mod drastic reacția de propagare, deși vitezele de inițiere și în consecință vitezele globale de poliadiție, sînt diferite. În cazul PO s-a înregistrat o valoare mai mică a constantei k_p datorită reacțiilor de terminare.

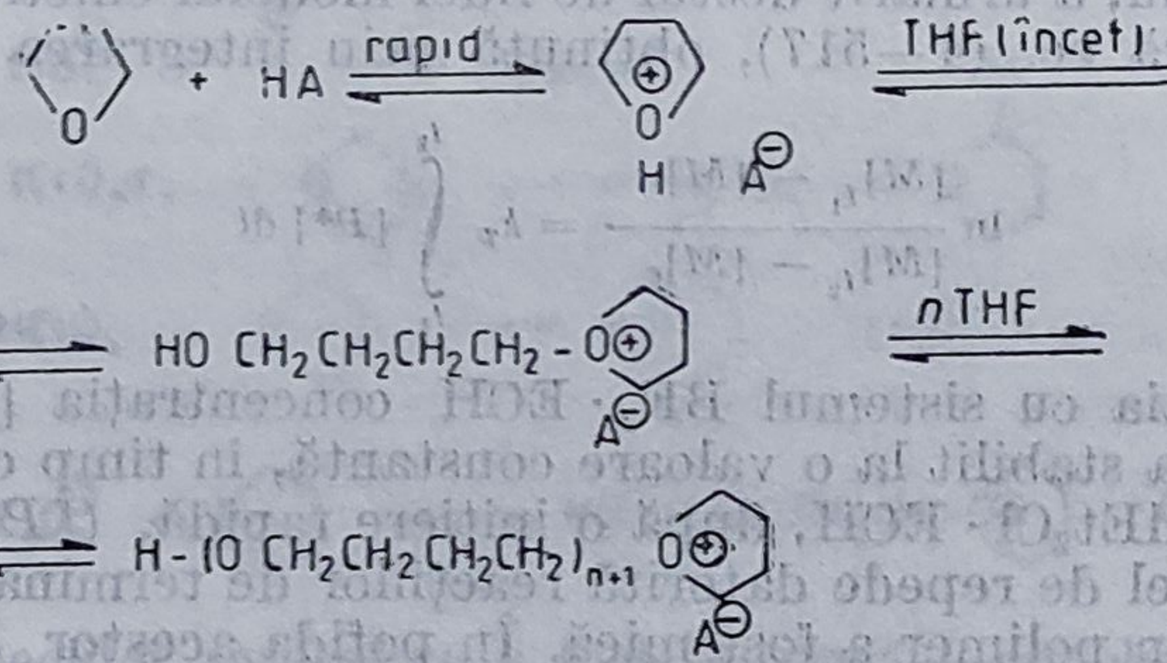
Tabela 86

Efectul promotorilor asupra reacției de poliadiție a THF în masă la 0°C cu sistemul $AlEt_3 \cdot H_2O$ (2 :1) — promotor [873]

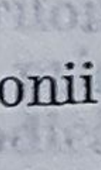
Promotor (Pmt)	$[Pmt]_0$ mol/L	$[AlEt_3]_0$ mol/L	$10^3 \cdot kp$ L/mol·sec
ECH	0,02	0,18	6,6
PO	0,03	0,15	6,0
BPL[a)]	0,005	0,30	6,7

a) β-propiolactonă

Acizii protici (Brönsted) puternici, HA, „superacizii" de genul acidului sulfuric fumans, acidul trifluorometil sulfonic sau acidul fluorosulfonic determină poliadiția THF printr-un mecanism puțin deosebit de schema prezentată la acizii Lewis:



(4—560)

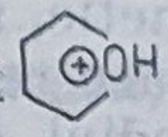
Deși ionii oxoniu secundari  nu pot fi evidențiați separat prin NMR — contrar specificațiilor făcute de Pruckmayr și Wu [874] — s-a verificat prin aceeași metodă [875—881] echilibrul propus de Smith și Hubin [882]:

(4—561)

În sistemele lui Pruckmayr și Wu contraionul este de tip sulfonat, în timp ce pentru acidul trifluorometilsulfonic contraionul este $CF_3SO_2O^{\ominus}$, iar pentru acidul fluorosulfonic, $FSO_2O^{\ominus}$.

Timpul necesar atingerii echilibrului și conversia în polimer sînt dependente de natura și concentrația acidului, temperatura de reacție,

concentrația THF și polaritatea solventului. Un exemplu este ilustrat în fig. 75 pentru poliadiția THF la 0°C în benzen [874]. Caracterul de poliadiție „vie" este imprimat de lipsa reacțiilor de terminare pentru perioade mari de timp (peste 30 ore). Autorii semnalează acest caracter pentru că adiția unei noi cantități de THF la sistemul de echilibru determină creșterea masei moleculare $\overline{M}_n$ fără apariția unui al doilea maxim al acesteia (maximul din curba inițială, fig. 75, se datorește măririi numărului de lanțuri crescătoare și nu proceselor de depolimerizare).

Poliadiția electrochimică a THF, fiind inițiată tot de acidul  , este descrisă de ec. (4—562) cu destul de multă acuratețe în cazul electrolitului $(C_4H_9)_4NClO_4$ la 30° [869]:

$$\ln \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} = k_p [P^*]\, t. \qquad (4-562)$$

Presupunînd că fiecare specie activă se formează printr-o singură oxidare electronică:

$$[P^*] = f \frac{Q}{V}, \qquad (4-563)$$

unde f reprezintă eficiența procesului, Q cantitatea de cur ent iar V volumul sistemului, Nakamura și col. [869] au obținut rezultatele prezentate în fig. 76. Poliadiția are de asemenea un caracter „viu" iar în medie s-au determinat cîte două grupe hidroxil pentru fiecare macromoleculă (la capete), în conformitate cu natura protonică a inițierii.

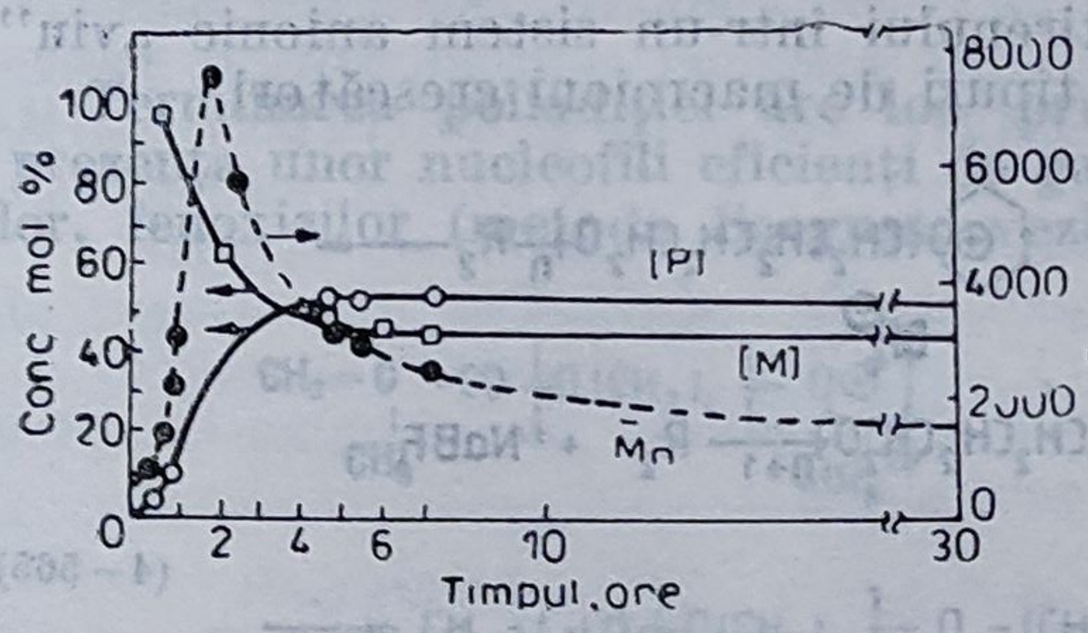


Fig. 75. — Variația concentrației de monomer, [M], polimer, [P], și a masei moleculare $\overline{M}_n$ la poliadiția THF în benzen la 0°C inițiată de F_3C-SO_3H [874].

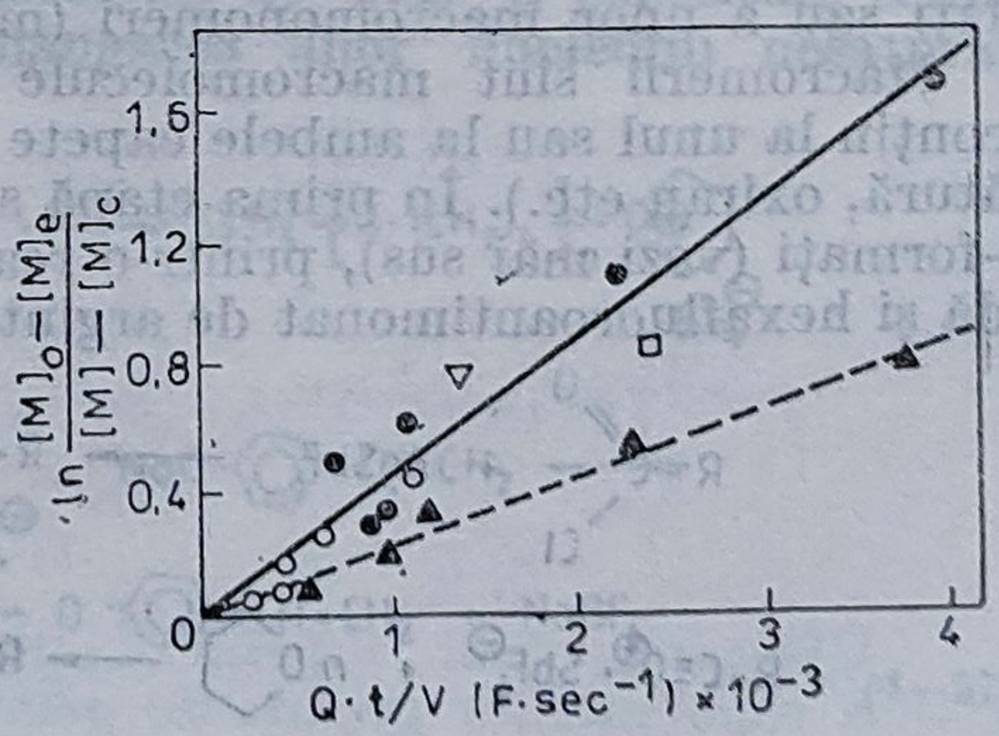
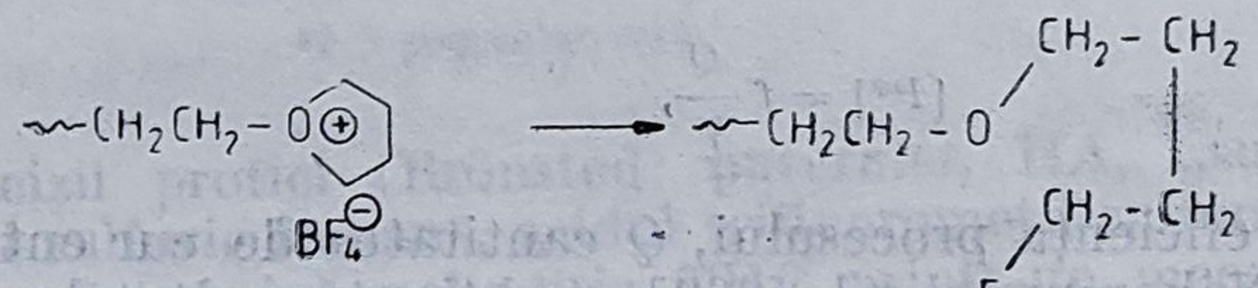


Fig. 76. — Efectul cantității și densității de curent asupra vitezei de poliadiție electrolitică a THF:
(▽) 0,16 mF, 1 mA · cm^{-2}
(□) 0,30 mF, 1 mA · cm^{-2}
(●) 1,20 mF, 1 mA · cm^{-2}
(○) 3,70 mF, 1 mA · cm^{-2}
(▲) 0,75 mF, 0,5 mA · cm^{-2}

Terminarea poliadiției THF implică de regulă reacția macrocationului cu impuritățile din sistem (urme de apă, acizi, amine, oxigen). În cazul unei purificări avansate și al unor inițiatori eficienți cu contraioni stabili, această etapă lipsește — de unde și caracterul „viu", mai corect „pseudoviu", [739], al procesului (creșterea nelimitată a lanțurilor este însă întreruptă de reacțiile de transfer, în special în apropierea temperaturii limită T_c).

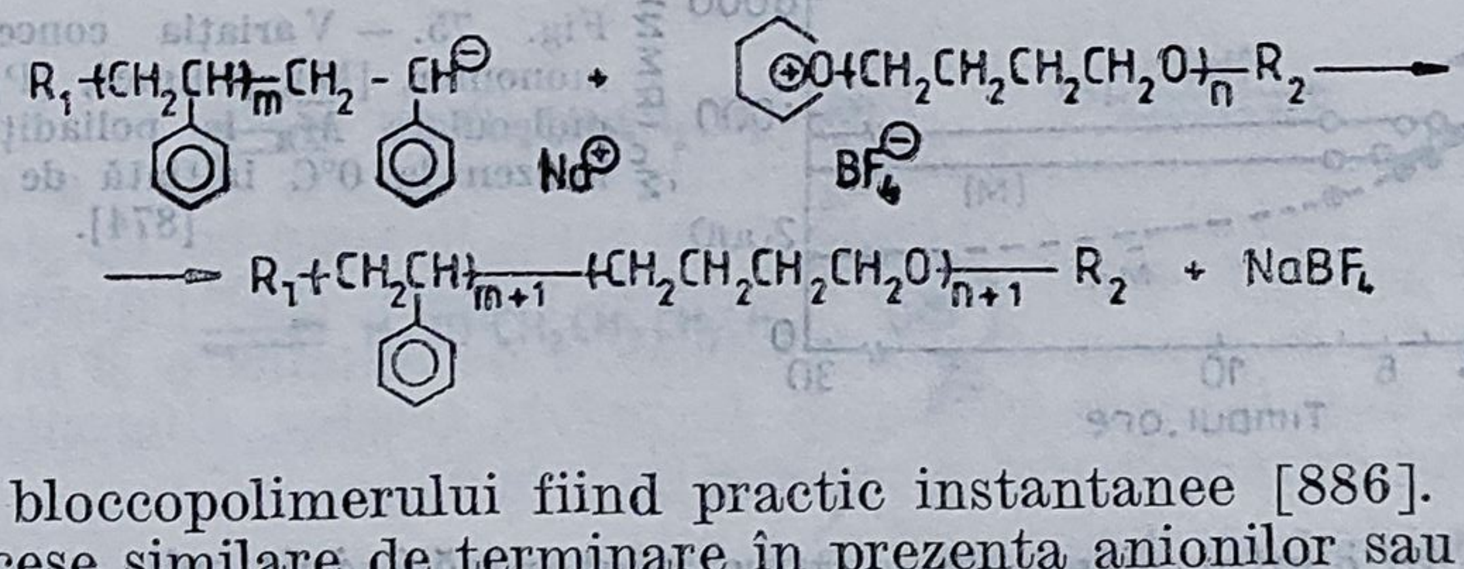
Natura contraionului determină de asemenea lungimea lanțului cinetic, anionii simpli de genul $Cl^{\ominus}$ formînd complecși $R_3O^{\oplus}Cl^{\ominus}$ cu stabilitate redusă față de speciile eterice R_2O sau halogenurile alchilice din mediul de reacție. De aceea sistemele de inițiere active conțin anioni complecși de genul $BF_4^{\ominus}$, $SbCl_6^{\ominus}$ sau $PF_6^{\ominus}$, care nu se regăsesc în polimer în condițiile în care procesul a fost „pseudoviu". De exemplu, în cazul $PF_6^{\ominus}$ reacțiile au loc fără terminare dacă $T < 70°C$ (cinetică determinată de temperatură) [850—883] iar în cazul $BF_4^{\ominus}$ procesul este „pseudoviu" dacă $[THF]_0 = 4 \div 10$ mol/L iar $[BF_4^{\ominus}]_0 < 0{,}03$ mol/L (cinetică determinată de concentrație) [884, 885], reacția de terminare fiind [783]:



(4—564)

Stabilitatea contraionilor scade în ordinea $PF_6^{\ominus} > BF_4^{\ominus} \geqslant SbCl_6^{\ominus}$ [860].

Terminarea reacțiilor de poliadiție a THF într-un sistem cationic „pseudoviu" și a polimerizării stirenului într-un sistem anionic „viu" are loc prin contactul celor două tipuri de macroioni crescători,

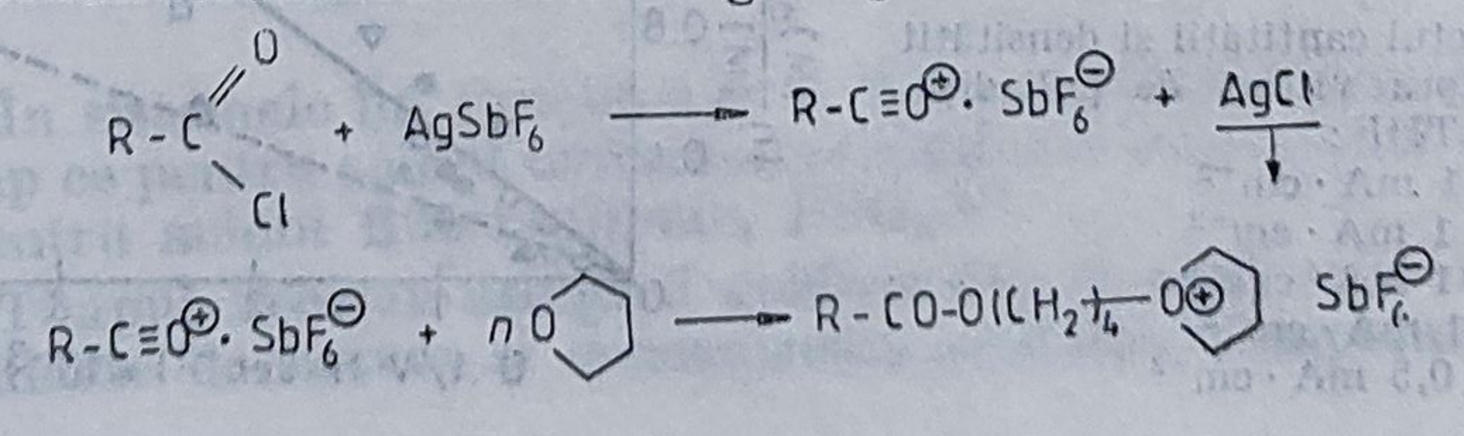


(4—565)

formarea bloccopolimerului fiind practic instantanee [886].

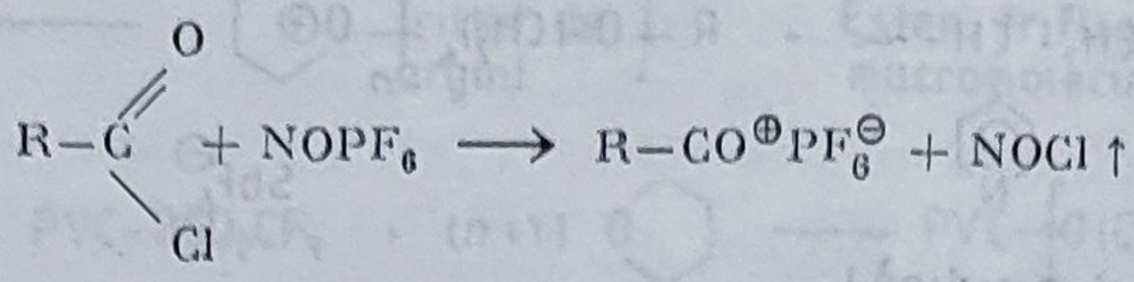
Procese similare de terminare în prezența anionilor sau derivaților anionici (de ex. amine) s-au produs cu succes la sinteza copolimerilor grefați sau a unor macromonomeri (macromeri) [887].

Macromerii sînt macromolecule lineare cu $\bar{M} = 2\,000 \div 10\,000$ ce conțin la unul sau la ambele capete o funcțiune polimerizabilă (dublă legătură, oxiran etc.). În prima etapă se sintetizează THF cu ioni oxoniu pre-formați (vezi mai sus), printr-o reacție de metateză dintre o clorură acidă și hexafluoroantimonat de argint [888—890]:



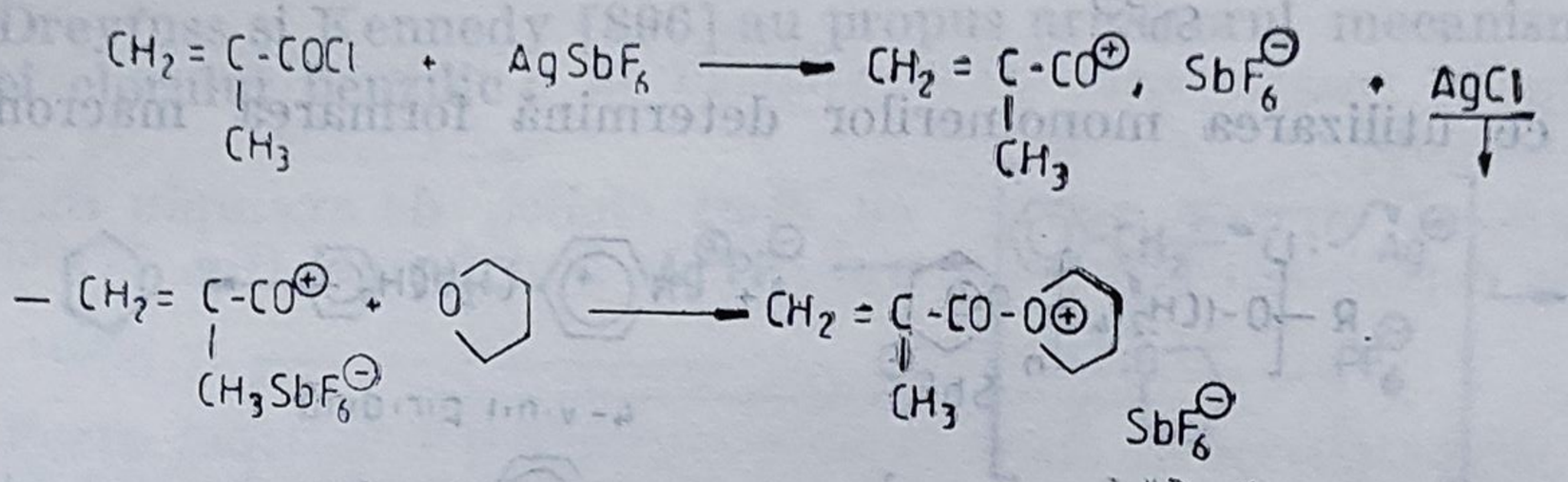
(4—566)

sau dintre hexafluorofosfat de nitrozil și o clorură acidă, caz în care produsul secundar de reacție este în stare de gaz și nu impurifică polimerul [891]:



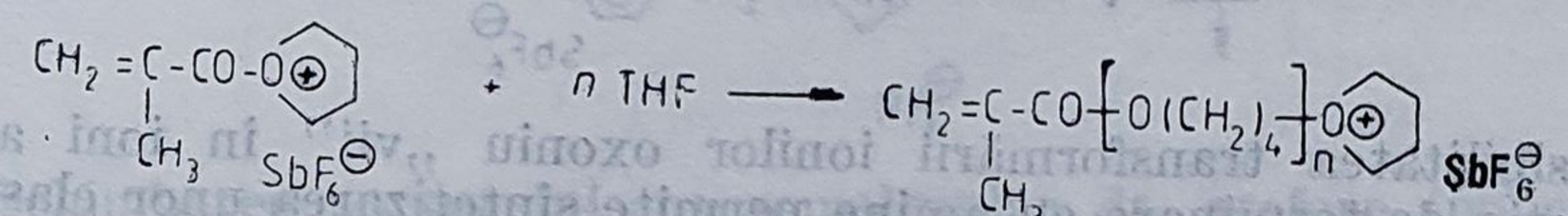
(4—567)

Deoarece legătura $\begin{matrix}|&|\\C=&C\\|&|\end{matrix}$ metacrilică nu se deschide (polimerizează) cationic, clorura de metacriloil este un derivat convenabil pentru introducerea dublei legături în etapa de inițiere:



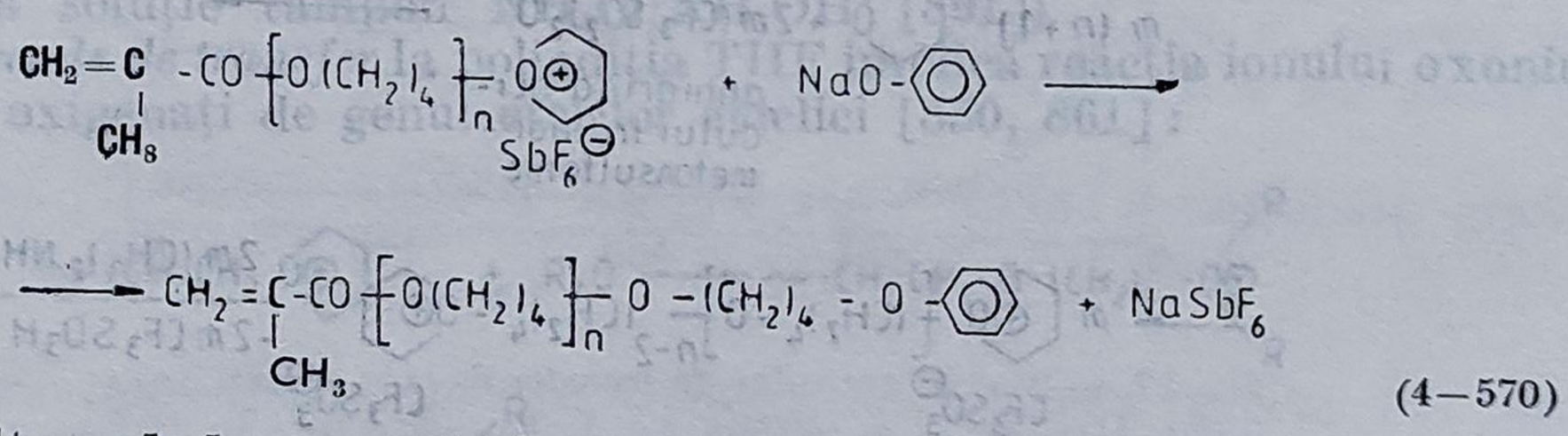
(4—568)

creșterea decurgînd în mod obișnuit:



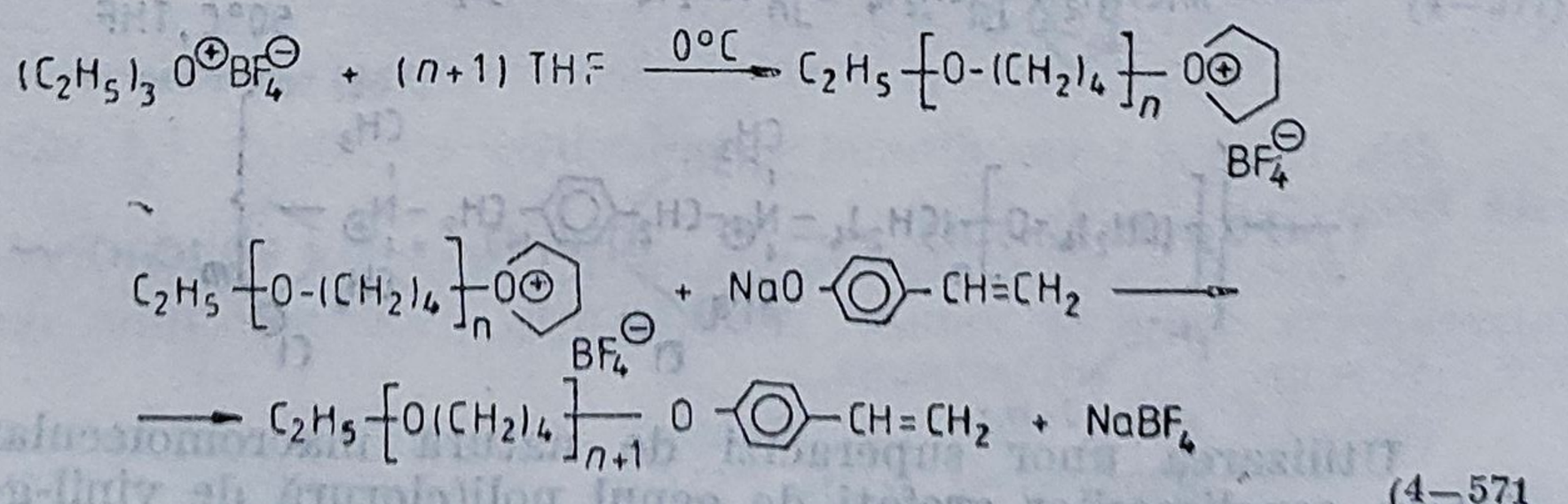
(4—569)

Terminarea poliadiției are loc prin dezactivarea ionului oxoniu în prezența unor nucleofili eficienți de genul alcoxizillor, aminelor, fosfinelor, fenoxizilor (metoda Saegusa, vezi poliadiția oxetanului [807]):



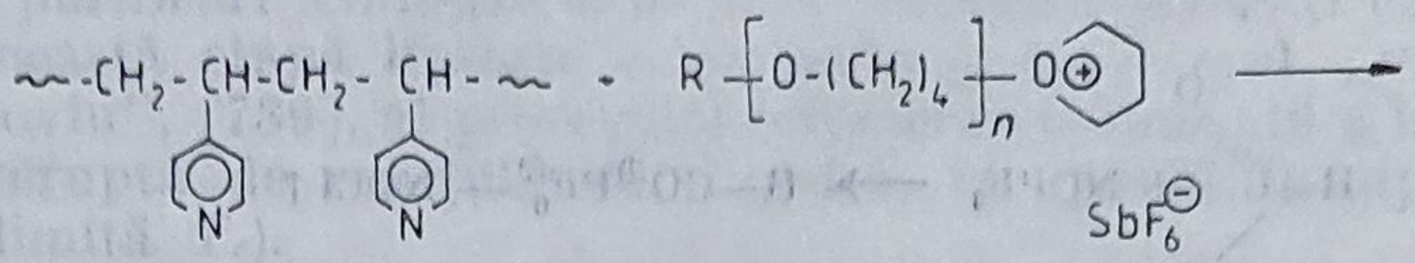
(4—570)

Un alt mod de a construi macromeri de THF îl constituie terminarea reacției de creștere prin adăugarea unor nucleofili nesaturați [892, 893]:

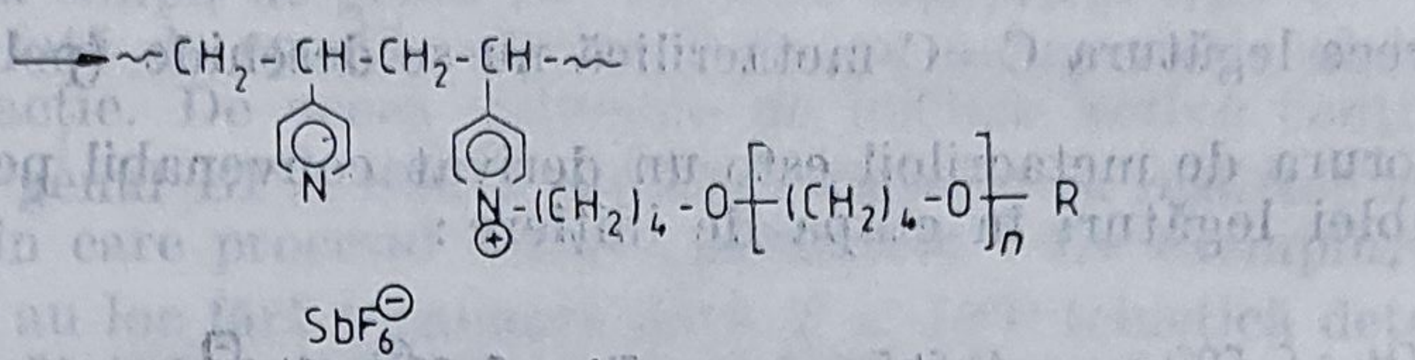


(4—571

Reacţia poli(4-vinil piridinei) sau poli(p-dimetil-aminostirenului) cu ionii oxoniu crescători conduce la copolimeri grefaţi [894]:

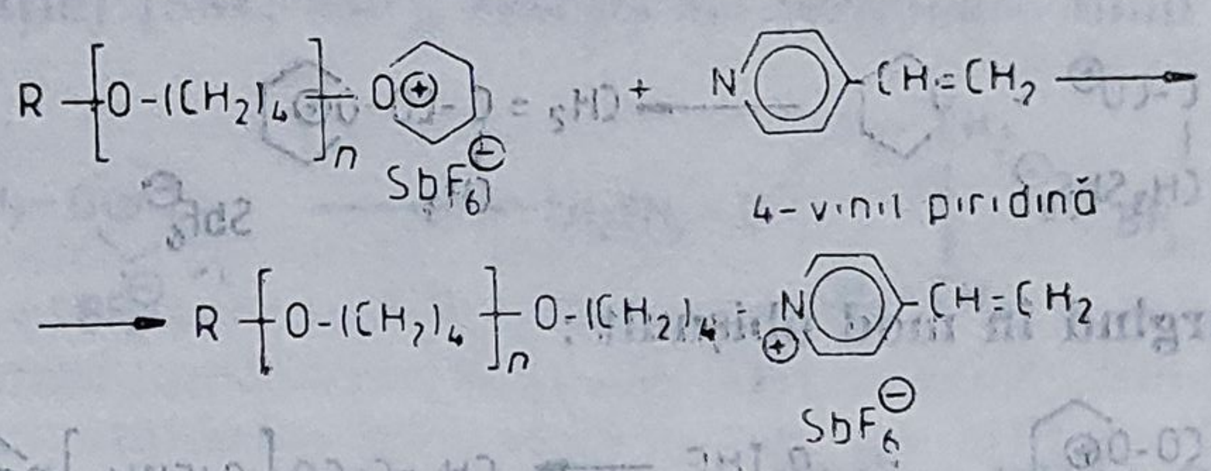


poli(4-vinil piridină)



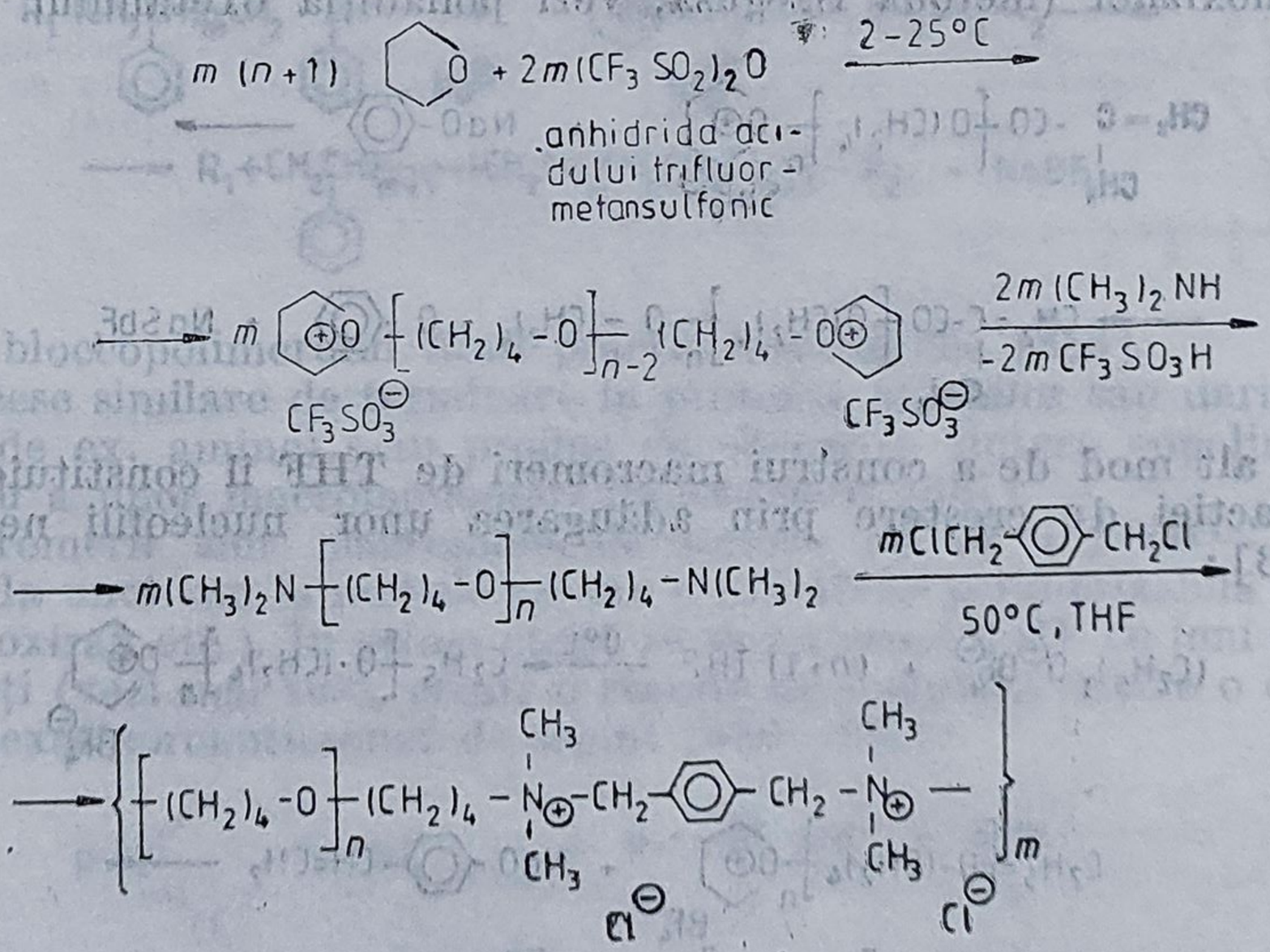
(4—572)

în timp ce utilizarea monomerilor determină formarea macromerilor [887]:



(4—573)

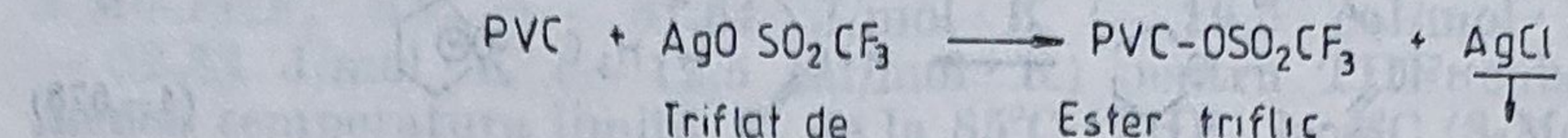
Posibilitatea transformării ionilor oxoniu „vii" în ioni amoniu prin reacţia de terminare cu amine permite sintetizarea unor elastomeri ionici de tip „ionenă", polielectroliţi cationici solubili atît în solvenţi organici cu polaritate redusă ($CHCl_3$, $\varepsilon = 4{,}8$) cît şi în cei polari (DMF, $\varepsilon = 36{,}7$) sau chiar în apă [895]:

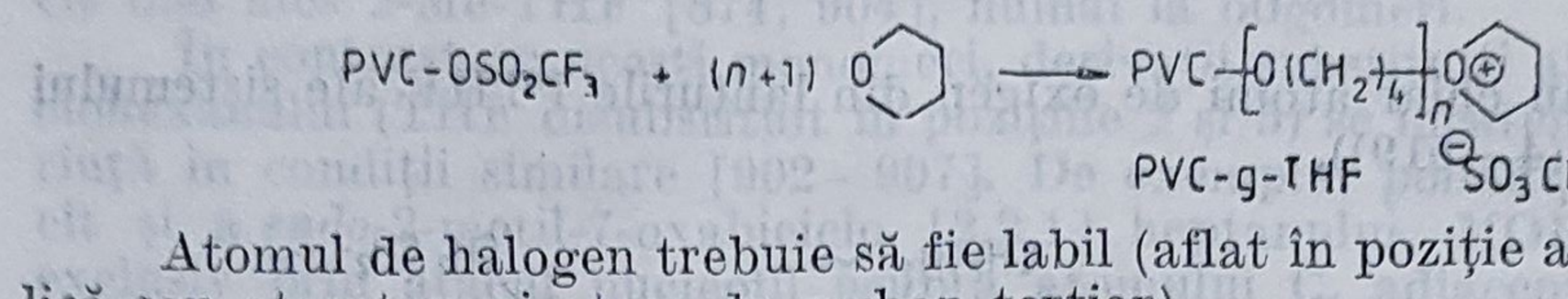


(4—574)

Utilizarea unor superacizi de natură macromoleculară permite sinteza copolimerilor grefaţi de genul poli(clorură de vinil-g-tetrahidro-

furan), PVC-g-PTHF, cu caracteristici fizico-mecanice interesante [896]:



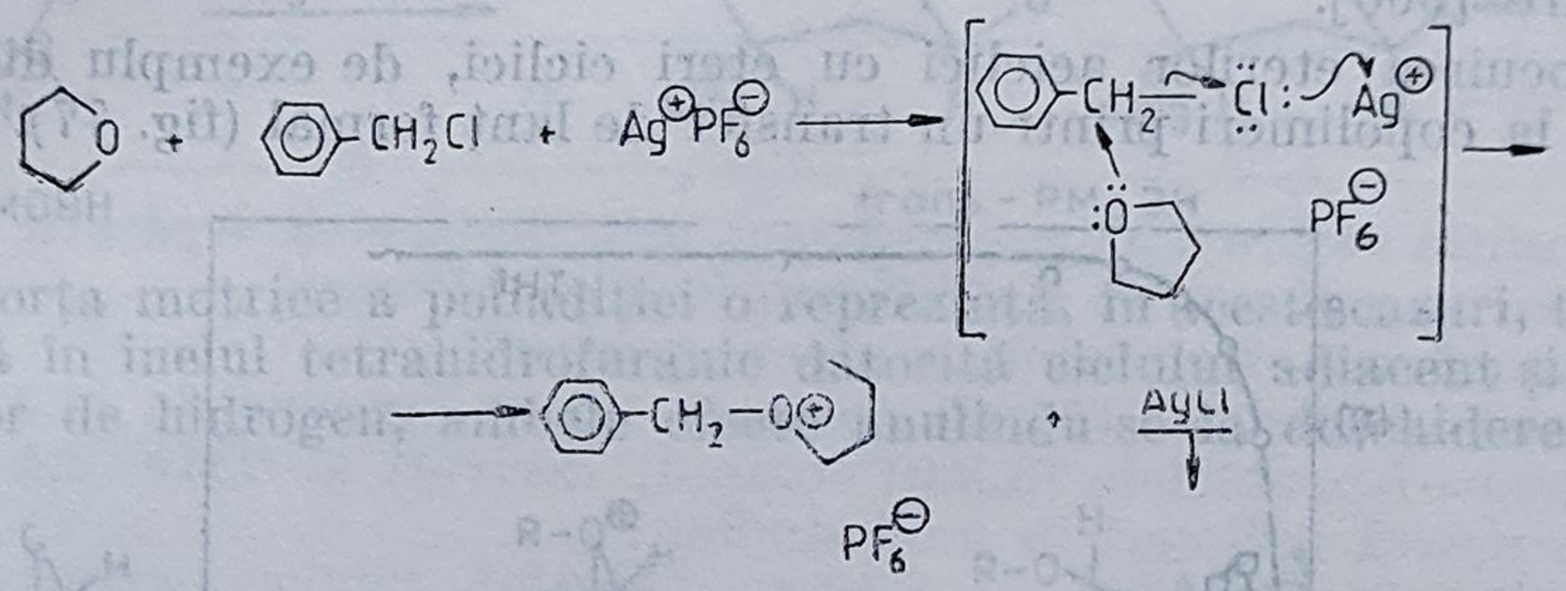


(4—575)

Atomul de halogen trebuie să fie labil (aflat în poziție alilică, benzilică sau atașat unui atom de carbon terțiar).

Clorul labil se găsește la PVC în punctele ce constituie „defecte" de catenă, în concentrație relativ mare ($> 0{,}1\%$) [897, 898].

Dreyfuss și Kennedy [896] au propus următorul mecanism pe baza reacției clorului benzilic:

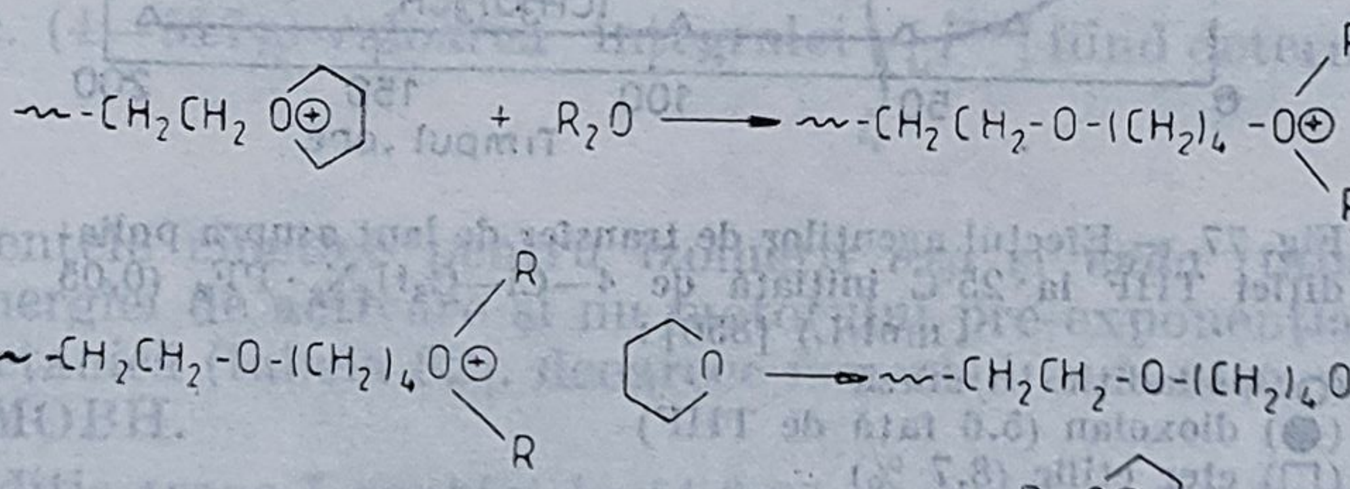


(4—576)

Schimbarea suportului macromolecular de grefare (policloropren, cauciuc clor-butilic, cauciuc etilenă-propilenă clorurată etc.) sau a monomerului (THF, EO, oxetan etc.) permite sinteza unei varietăți largi a copolimerilor grefați de tip PVC-g-PTHF.

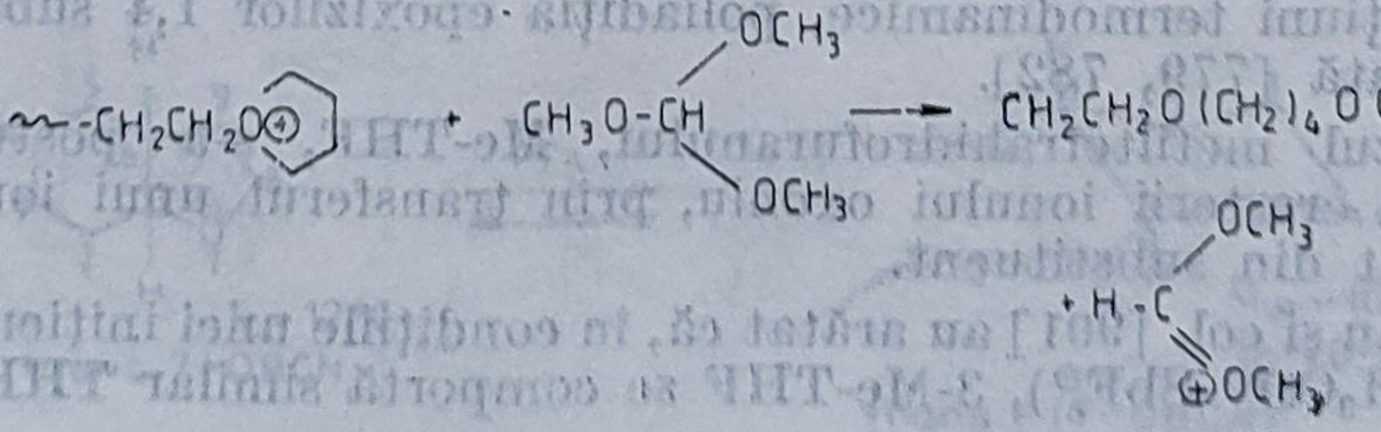
Reacția de terminare necesită adăugarea în sistem a nucleofililor (de regulă soluție tampon NH_4Cl/NH_4OH [891]).

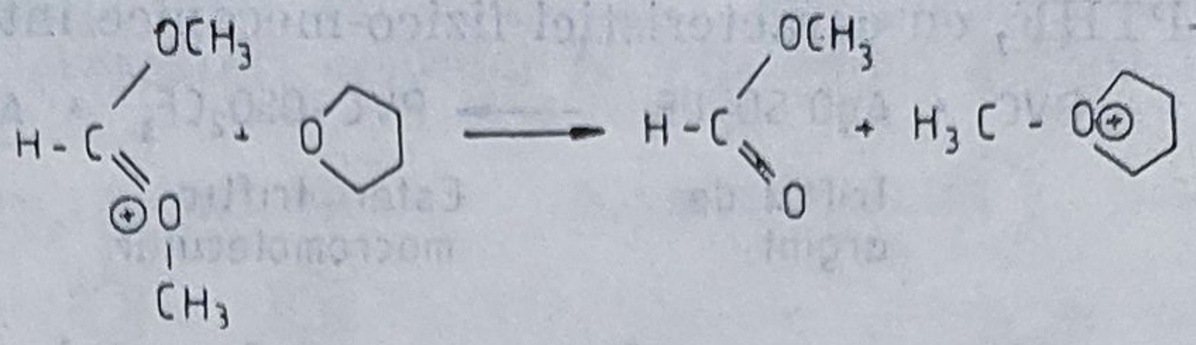
Procesele de transfer la poliadiția THF implică reacția ionului oxoniu cu agenți oxigenați de genul eterilor aciclici [850, 861]:



(4—577)

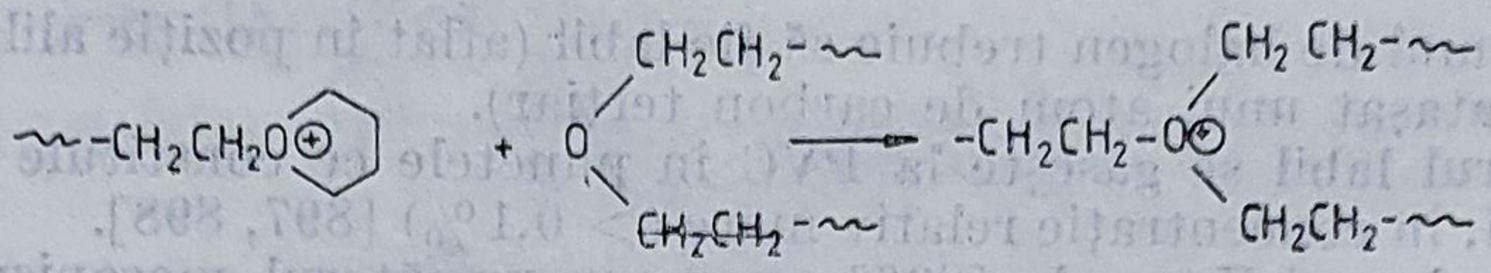
ortoesterilor [861]





(4—578)

apă [899] sau chiar atomi de oxigen din lanțurile PTHF ale sistemului (vezi și ec. (4—519)),



(4—579)

ultimul tip de reacție conducînd aparent la o redistribuire a maselor moleculare [900].

Înlocuirea eterilor aciclici cu eteri ciclici, de exemplu dioxolan, conduce la copolimeri printr-un transfer de lanț formal (fig. 77).

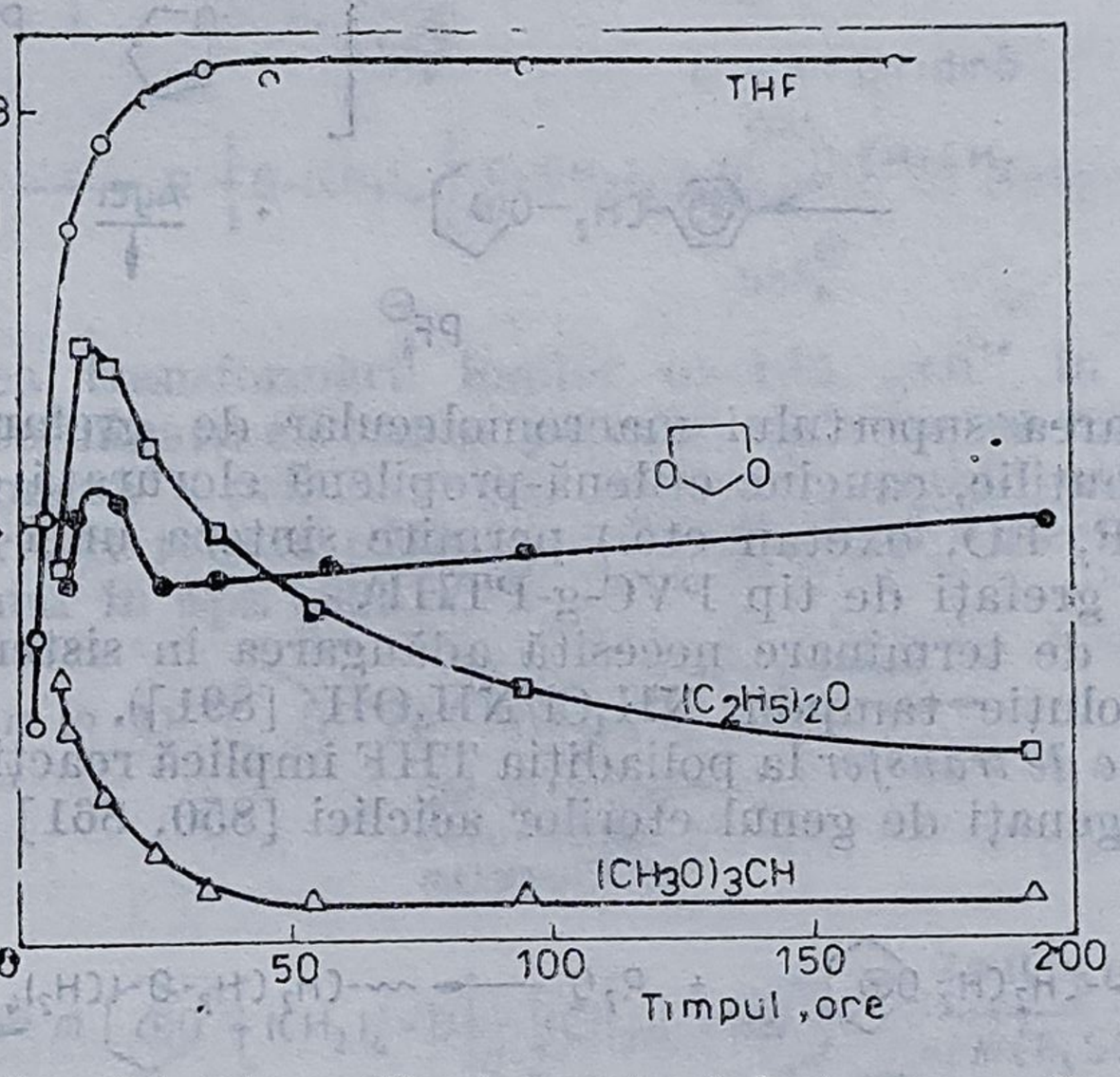


Fig. 77. — Efectul agenților de transfer de lanț asupra poliadiției THF la 25°C inițiată de $4-Cl-C_6H_4N_2 \cdot PF_6$ (0,05 mol/L) [850]:
(○) poliadiție în masă
(◍) dioxolan (5,6 față de THF)
(□) eter etilic (8,7 %)
(△) trimetilorformat (1,0 %)

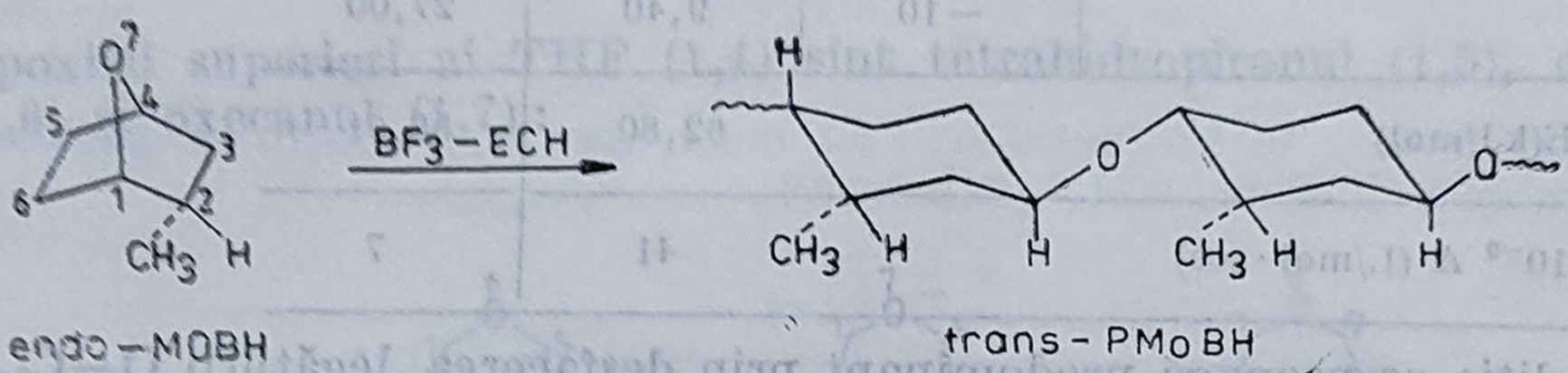
Din rațiuni termodinamice, poliadiția epoxizilor 1,4 substituiți nu este favorizată [779, 782].

În cazul metiltetrahidrofuranului, Me-THF, s-a postulat chiar întreruperea creșterii ionului oxoniu, prin transferul unui ion hidrură, $H^{\ominus}$, provenit din substituent.

Guzman și col. [901] au arătat că, în condițiile unei inițieri eficiente (inițiator $CH_3CO^{\oplus}\ SbF_6^{\ominus}$), 3-Me-THF se comportă similar THF, procesul

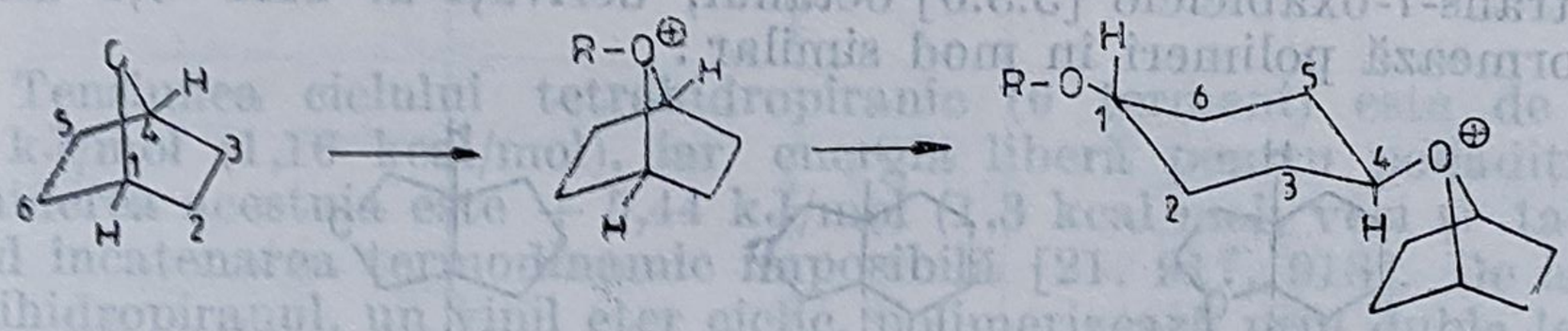
având caracter de poliadiţie „vie". Valoarea scăzută a entropiei în cazul 3-Me-THF, $\Delta S_p = -81.64$ J/mol · K (— 19,5 cal/mol · K), faţă de — 52,33 J/mol · K (— 12,5 cal/mol · K) pentru THF coboară de asemenea temperatura limită T_c de la 85°C (THF) la 4°C (3-Me-THF)[901]. Iniţierea cu alte sisteme a condus atît în cazul 3-Me-THF [902—904], cît mai ales 2-Me-THF [874, 904], numai la oligomeri.

În contrast cu aceşti monomeri, derivaţii substituiţi ai 1,4 epoxiciclohexanului (THF disubstituit în poziţiile 2 şi 5) se încatenează cu uşurinţă în condiţii similare [902—907]. De exemplu, poliadiţia, atît a *exo*, cît şi a *endo*-2-metil-7-oxabiciclo [2.2.1] heptanului, MOBH, are loc, exclusiv prin atacul nucleofil asupra atomului C_4 adiacent oxigenului, grupele eterice în polimer fiind plasate în *trans* una faţă de cealaltă [908, 909]:



(4—580)

Forţa motrice a poliadiţiei o reprezintă, în aceste cazuri, tensiunea apărută în inelul tetrahidrofuranic datorită ciclului adiacent şi repulsiei atomilor de hidrogen, ambele efecte anulîndu-se la deschiderea 1,4 :

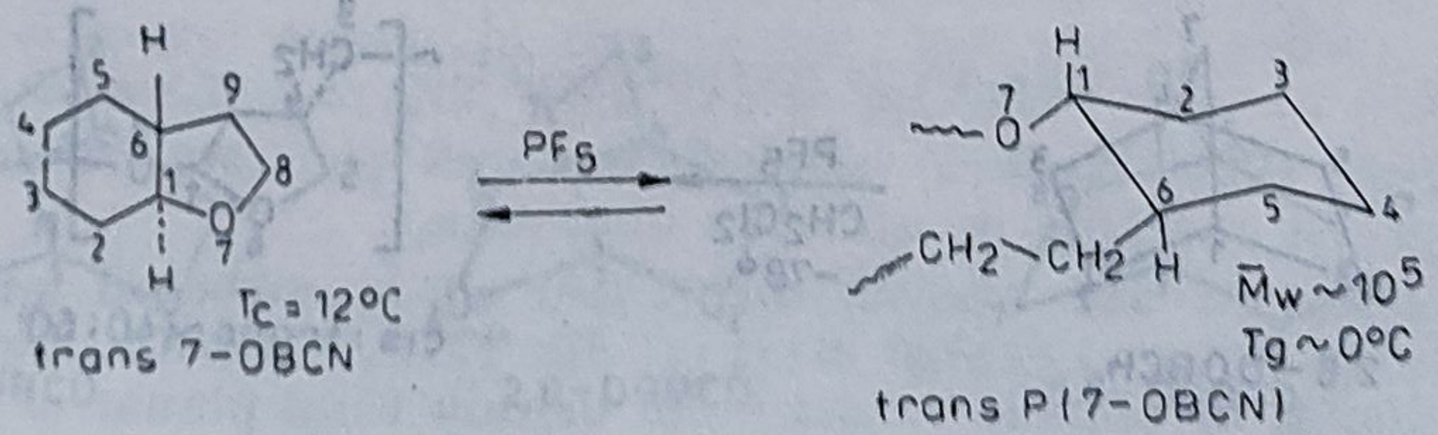


(4—581)

Poliadiţia MOBH este caracterizată printr-o iniţiere înceată şi o terminare relativ rapidă [910—912]. În contrast cu THF, reacţia de depolimerizare a fost nesemnificativă, astfel încît cinetica s-a analizat pe baza ec. (4—517), valoarea integralei $\int_{t_1}^{t_2} [P^*]$ fiind determinată grafic [911,

Diferenţele cinetice pentru izomerii *exo* şi *endo* (tabela 87) sînt datorate energiei de activare şi nu factorului pre-exponenţial, important în seria oxetanică (tabela 82), deoarece izomerul *endo* este mai tensionat decît *exo*-MOBH.

Poliadiţia trans-7-oxabiciclo [4.3.0] nonanului, 7-OBCN, un derivat al THF 2,3 disubstituit, a fost studiată de Kops şi col. [913]:



(4—582)

Tabela 87

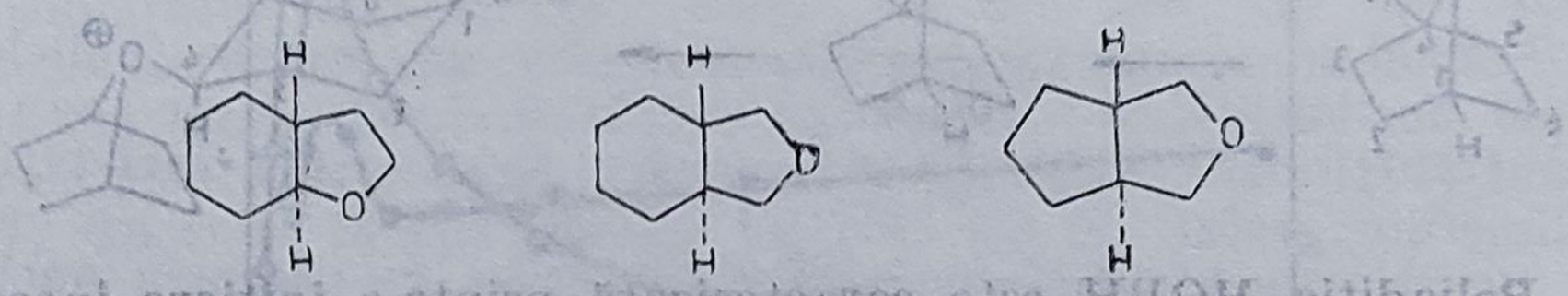
Parametrii cinetici pentru poliadiția exo- și endo-2-metil-7-oxabiciclo [2, 2, 1] heptanului [911, 912]

Parametrul	T (°C)	exo-MOBH	endo-MOBH
$10^9 k_p$ (L/mol · sec)	−40	0,18	0,85
	−30	0,87	4,00
	−20	2,60	8,40
	−10	9,40	27,00
E(kJ/mol)		62,80	58,61
10^{-9} A (L/mol · sec)		41	7

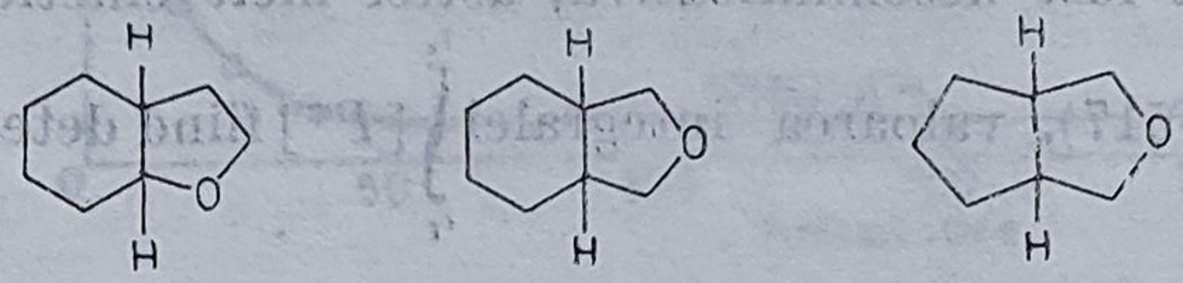
Poliadiția se propagă predominant prin desfacerea legăturii O—C_8, formîndu-se un polimer cu o configurație integral *trans*.

Izomerul cis este stabil la atacul nucleofil.

Trans-8-oxabiciclo [4.3.0] nonanul, trans-7-oxabiciclo [4.3.0] nonanul și trans-7-oxabiciclo [3.3.0] octanul, derivați ai THF 3,4 disubstituit, formează polimeri în mod similar :



trans-7-OBCN trans-8-OBCN trans-7-OBCO

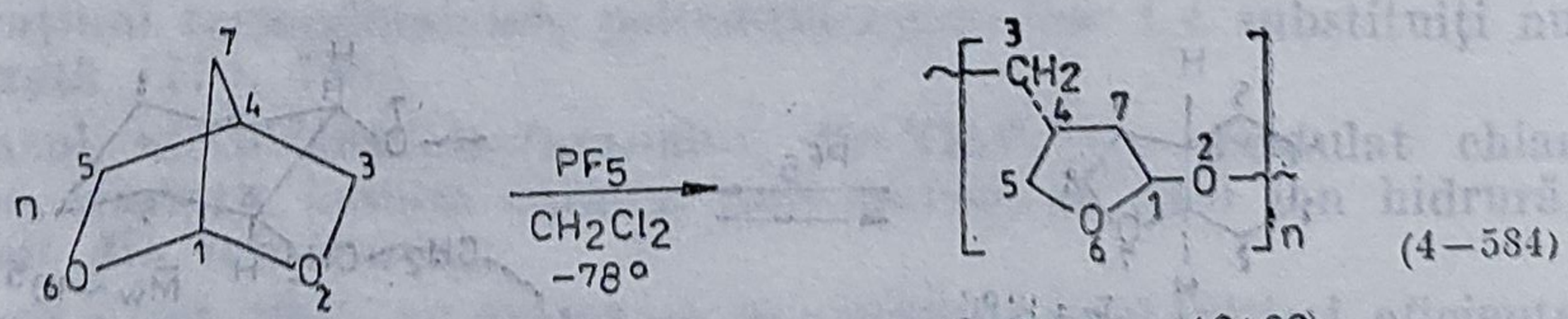


(4—583)

cis-7-OBCN cis-8-OBCN cis-7-OBCO

în timp ce izomerii cis, în ambele cazuri sînt inactivi, datorită micșorării tensiunii prin așezarea favorabilă a atomilor de hidrogen [904, 913—915] :

Hall și col. [916] au studiat poliadiția unui monomer biciclic simetric, 2,6-dioxabiciclo [2.2.1] heptanul, DOBCH, care reprezintă de fapt două cicluri THF condensate 2,3 disubstituite :

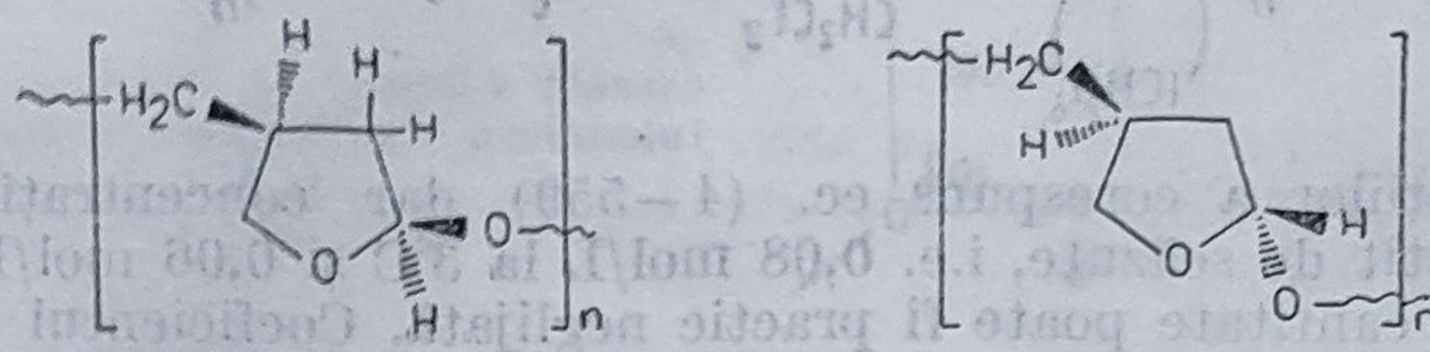


2,6-DOBCH

(4—584)

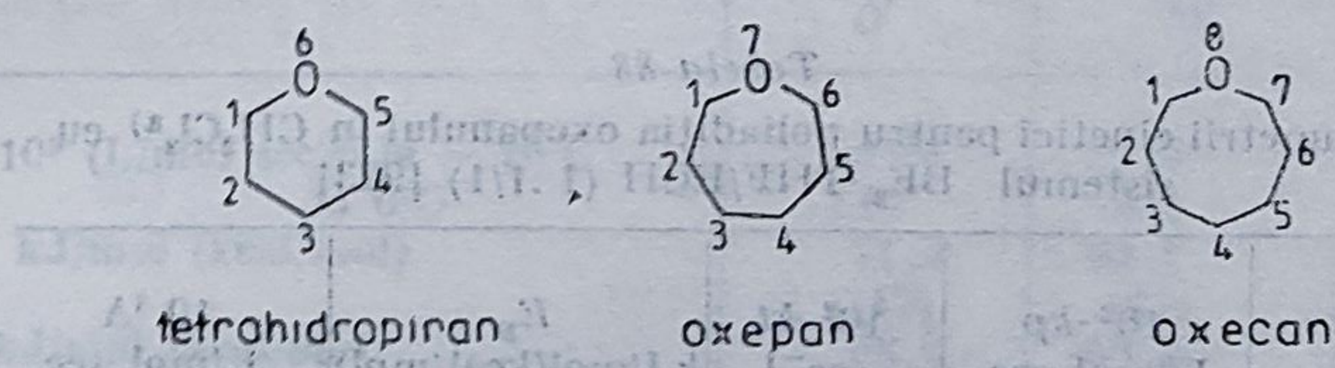
cis : trans ~ 40 : 60

Deschiderea alcatoare a ambelor cicluri conduce la un copolimer cu unități *cis* și *trans*, care nu se găsesc însă în raportul 50 : 50, indicînd un anumit control steric al propagării (cinetic sau termodinamic).



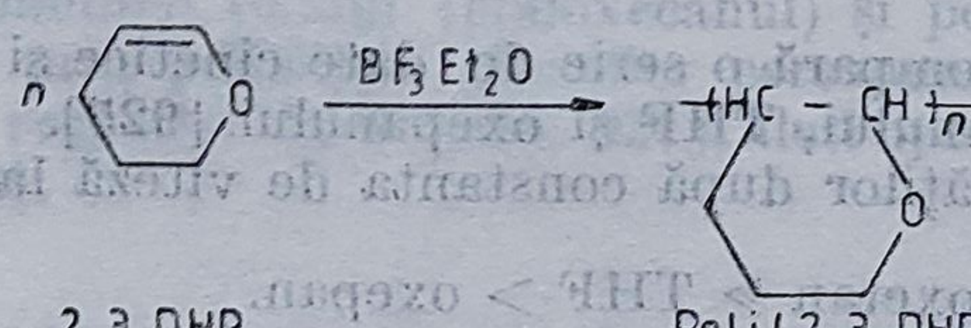
(4—585)

Epoxizii superiori ai THF (1,4) sînt tetrahidropiranul (1,5), oxepanul (1,6) și oxecanul (1,7):



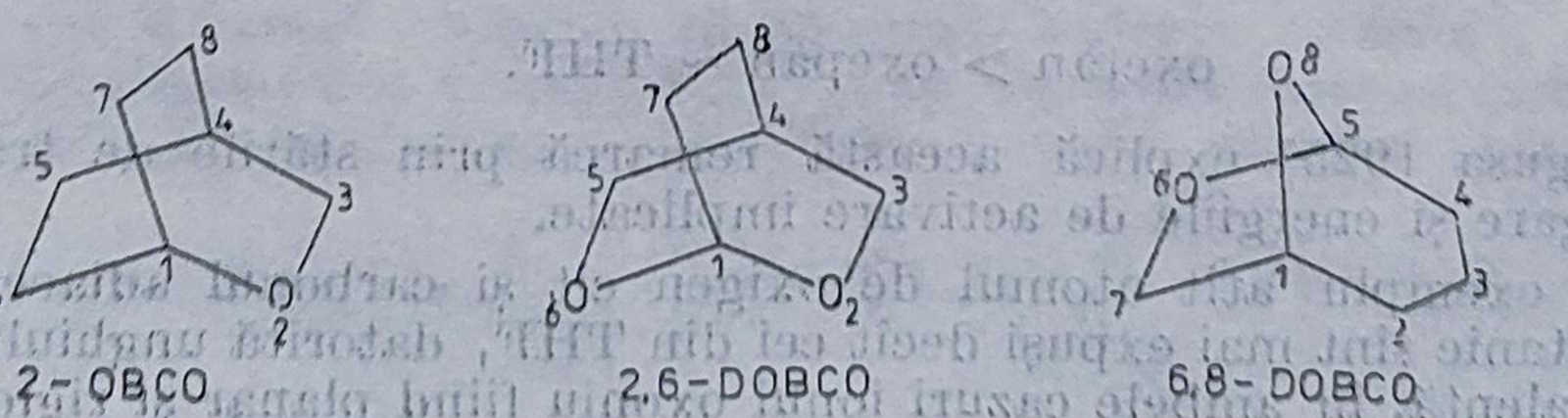
(4—586)

Tensiunea ciclului tetrahidropiranic (6 termeni) este de numai 4,85 kJ/mol (1,16 kcal/mol), iar energia liberă pentru poliadiția prin deschiderea acestuia este + 5,44 kJ/mol (1,3 kcal/mol, vezi și tabela 4) făcînd încatenarea termodinamic imposibilă [21, 917, 918]. De aceea și 2,3 dihidropiranul, un vinil eter ciclic, polimerizează prin dubla legătură fără a desface ciclul [919]:



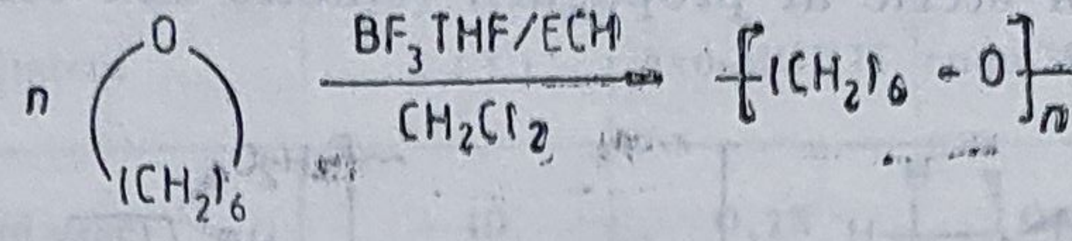
(4—587)

Introducerea unei tensiuni suplimentare, prin substituție, scade ΔG pînă la valori negative, astfel încît atît 2-oxabiciclo [2.2.2] octanul [920], cît și 2,6 biciclo [2.2.2] octanul [921] conduc la polimeri cu destulă ușurință. În mod similar se comportă și 6,8 dioxabiciclo [3.2.1] octanul [922].



(4—588)

Poliadiția oxepanului a fost realizată de Saegusa și col. [923—925] în soluție, în prezența sistemului de inițiere BF_3. THF/ECH.



(4—589)

Cinetica reacțiilor a corespuns ec. (4—559) dar concentrația $[M]_e$ a avut valori atît de scăzute, i.e. 0,08 mol/L la 3°C și 0,06 mol/L la 10°C, încît această cantitate poate fi practic neglijată. Coeficientul de viteză pentru treapta de terminare, calculat din expresia unei reacții spontane :

$$-\frac{d[P^*]}{dt} = k_t[P^*] \qquad (4-590)$$

a fost semnificativ la temperaturi mai mari, dar mai puțin important decît în cazul poliadiției THF (tabela 88).

Tabela 88

Parametrii cinetici pentru poliadiția oxepanului în CH_2Cl_2[a] cu sistemul BF_3·THF/ECH (1 :1/1) [923]

T °C	$10^2 \cdot kp$ L/mol·sec	$10^2 \cdot kt$ sec^{-1}	E_p kJ/mol(kcal/mol)	$10^{-8}A$ L/mol·sec
—10	0,33	—		
0	1,50	2,9		
10	3,10	11		
20	9,10	24	75,4(18)	19
30	43	72		

a) $[I]_0 = 0,057$ mol/L și $[M]_0 = 2,9$ mol/L

În tabela 89 se compară o serie de date cinetice și termodinamice pentru poliadiția oxetanului, THF și oxepanului [925].

Ordinea reactivităților după constanta de viteză la 0°C este :

oxetan ⩾ THF > oxepan.

Această ordine nu-i în concordanță cu tensiunea Baeyer a monomerilor, estimată din valorile $[M]_e$ sau din modificările de energie liberă la deschiderea ipotetică a inelului cicloalcanilor corespunzători :

oxetan ⩾ oxepan > THF

și nici cu bazicitatea (nucleofilicitatea) atomilor de oxigen (reflectată de K_b) :

oxetan > oxepan ~ THF.

Saegusa [925] explică această remarcă prin stările de tranziție la propagare și energiile de activare implicate.

De exemplu atît atomul de oxigen cît și carbonul adiacent din cicul oxetanic sînt mai expuși decît cei din THF, datorită unghiului mai mic de valență, în ambele cazuri ionul oxoniu fiind planar și rigid (ten-

sionat) în timp ce ionul oxoniu din oxepan se detensionează prin deformaţiile unghiulare conformaţionale (Fig. 78).

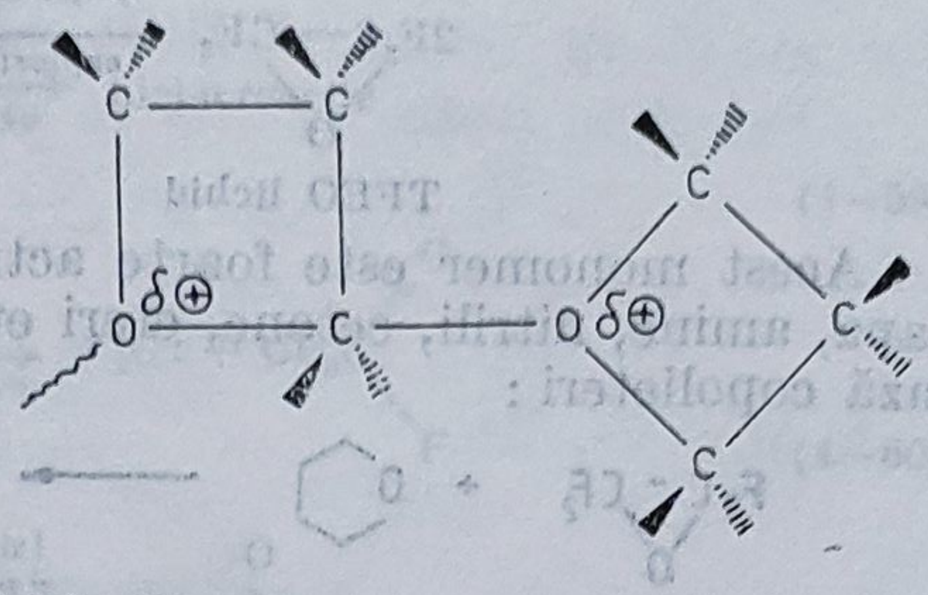
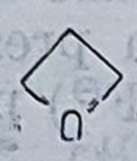
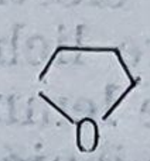
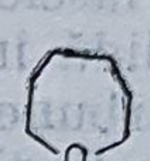


Fig. 78. — Starea de tranziţie planară la propagarea poliadiţiei oxetanului [925].

Tabela 89

Parametrii cinetici şi termodinamici la poliadiţia eterilor ciclici [925]

Parametrul			
$k_p \times 10^3$ (L/mol·sec)[a] la − 10°C	57[b]	1,7	0,0033
la 0°C	140	4,1	0,0150
$\Delta F^{\neq}$, kJ/mol (kcal/mol)	71,2 (17)	92,1 (22)	113,0 (27)
$\Delta E_p^{\neq}$ kJ/mol (kcal/mol)	58,6 (14)	50,2 (12)	75,4 (18)
ΔF[c] kJ/mol (kcal/mol)	88,8 (21,2)	8,4 (2)	20,5 (4,9)
$A_p \times 10^{-7}$ (L/mol·sec)	5 300	1,1	190
pK_b	1,80	2,08	2,02

[a] Poliadiţie în CH_2Cl_2.
[b] La − 10,4 °C.
[c] Energia liberă ipotetică la poliadiţia cicloalcanului corespunzător (vezi şi tabela 124)

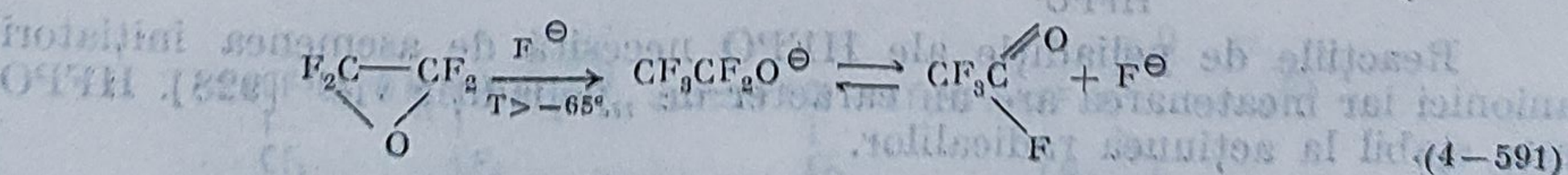
Poliheptametilen oxidul (polioxecanul) şi polidecametilen oxidul au fost sintetizaţi prin poliadiţia glicolilor corespunzători şi nu prin cea a epoxizilor 1,7, respectiv 1,10 [926, 927], deşi ipotetic $\Delta G < 0$ în ambele cazuri [21, 918].

D. *Haloalchilenoxizii* (R_1, R_2 = *H sau halogen*)

Alături de ECH şi BMCO — clor-alchilen oxizi din clasa oxiranilor şi respectiv oxetanilor — de un real interes practic sînt şi alchilen oxizii substituiţi cu halogen la atomii de carbon din ciclu.

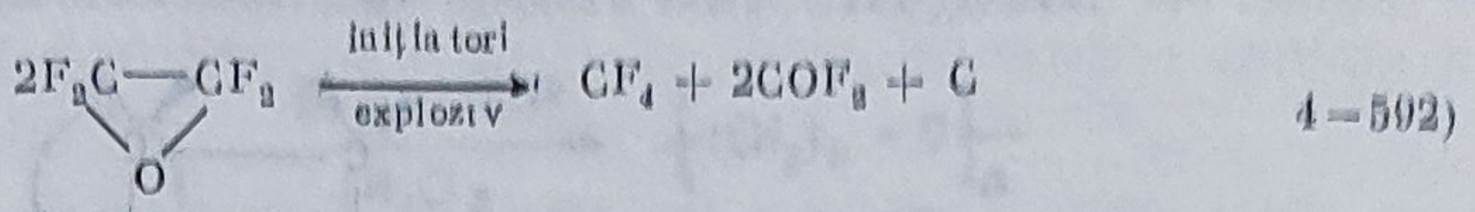
Poliadiţia de exemplu a hexafluoropropilenoxidului, HFPO, conduce la un elastomer ($T_g < -50$°C) cu excelente caracteristici termice în timp ce oligomerii ($\bar{M}_n = 1\,000 - 2\,000$) aceluiaşi material se utilizează ca uleiuri şi unsori stabile la temperatur i ridicate ($\geqslant 400$°C).

Tetrafluoretilen oxidul, TFEO, este un lichid care nu poate fi păstrat decît sub temperatura de fierbere (−65°C) datorită rearanjării:



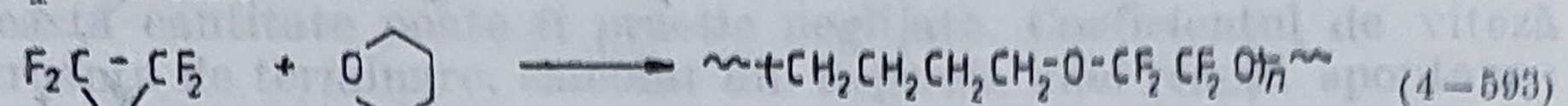
(4−591)

Poliadiţia TFEO nu se poate iniţia în fază lichidă datorită descompunerii explozive :



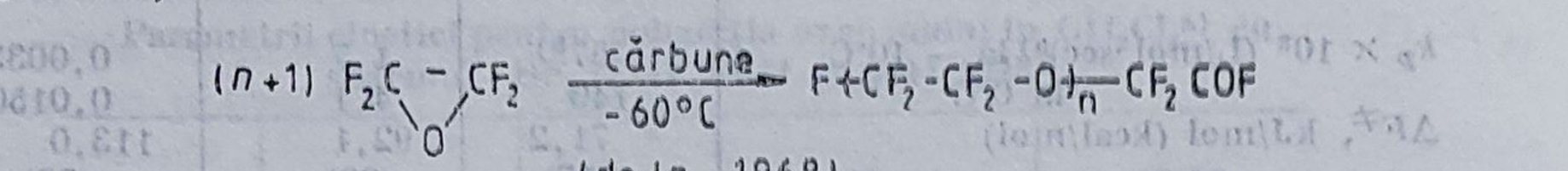
TFEO lichid (4—592)

Acest monomer este foarte activ, reacţionînd la temperaturi joase cu apa, amine, nitrili, cetone, eteri etc. În prezenţa eterilor ciclici se formează copolieteri :

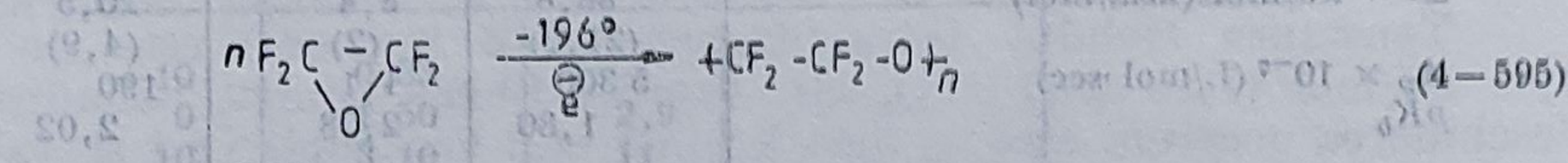


TFEO THF (4—593)

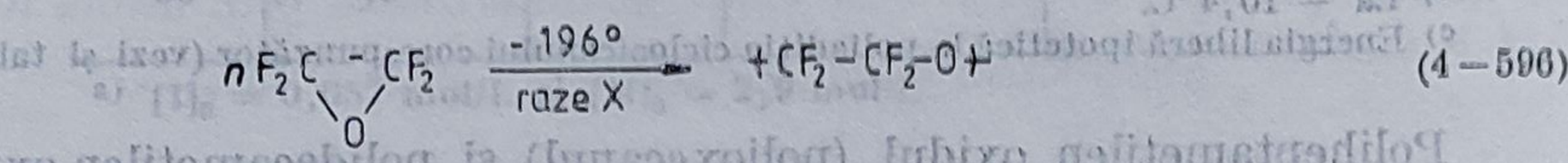
Din acest motiv TFEO se încateneză numai în stare solidă (iniţiere cu fascicul de electroni, raze X) sau prin trecerea monomerului din stare solidă în stare lichidă în prezenţa unor iniţiatori puţin activi (de genul cărbunelui de lemn sau $F^{\ominus}$) procesele avînd în toate cazurile caracter de poliadiţie anionică :



TFEO solid P(TFEO) $n \leqslant 40$ (4—594)

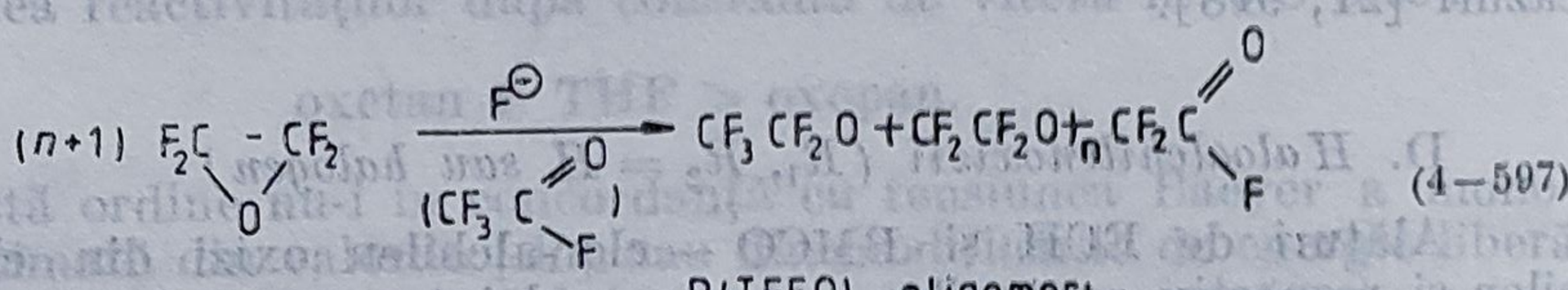


TFEO solid (4—595)



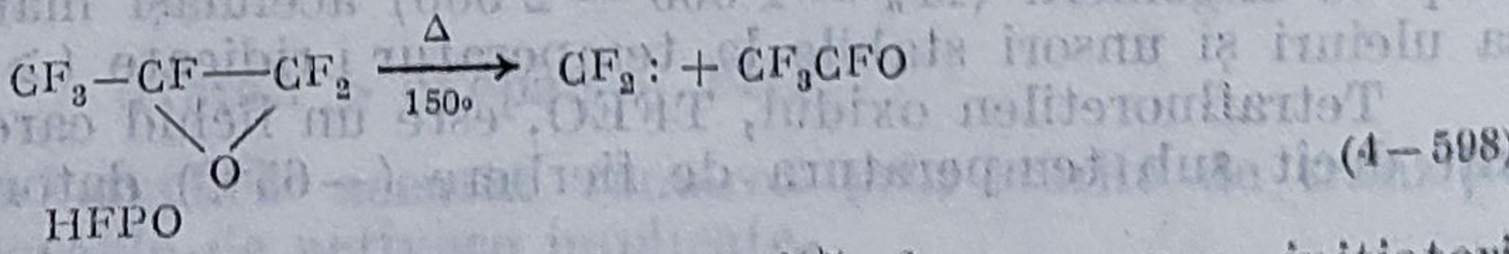
TFEO solid P(TFEO) cristalin (4—596)

$T_f = +42°$



P(TFEO), oligomeri (4—597)

Hexafluorpropilen oxidul, HFPO, este un monomer stabil pînă la 150°C [930], temperatură la care se descompune generînd fluorcarbena (vezi şi (4—600)) :

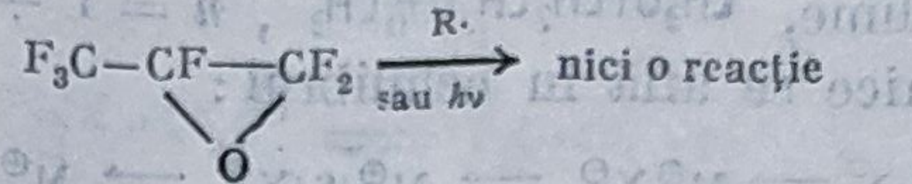


HFPO (4—598)

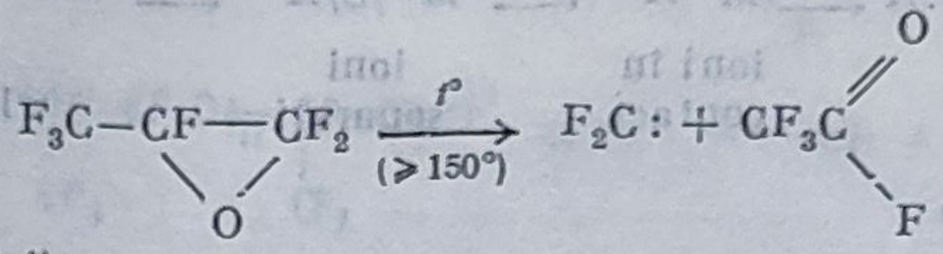
Reacţiile de poliadiţie ale HFPO necesită de asemenea iniţiatori anionici iar încatenarea are un caracter de „poliadiţie vie" [928]. HFPO este stabil la acţiunea radicalilor.

Reacţiile de încatenare (poliadiţie) ale HFPO pot fi schematizate astfel :

Iniţiere radicalică

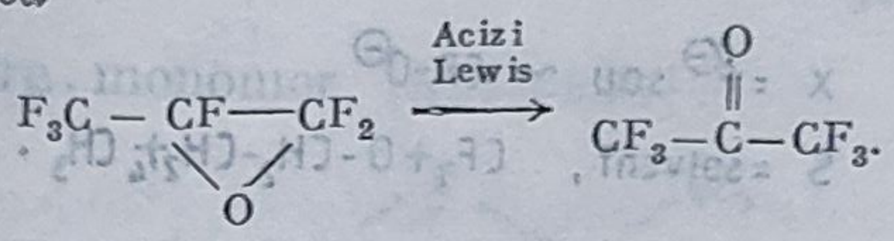


(4—599)



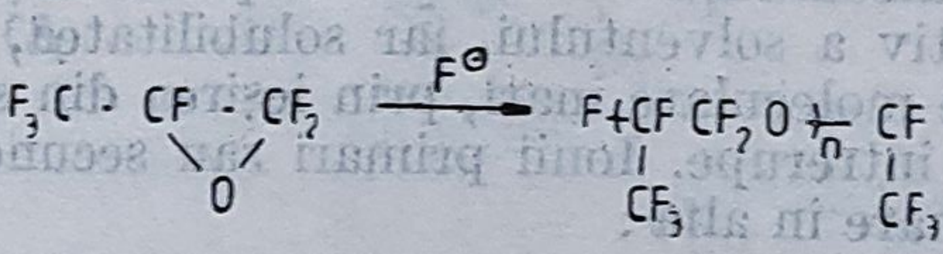
(4—600)

Iniţiere cationică

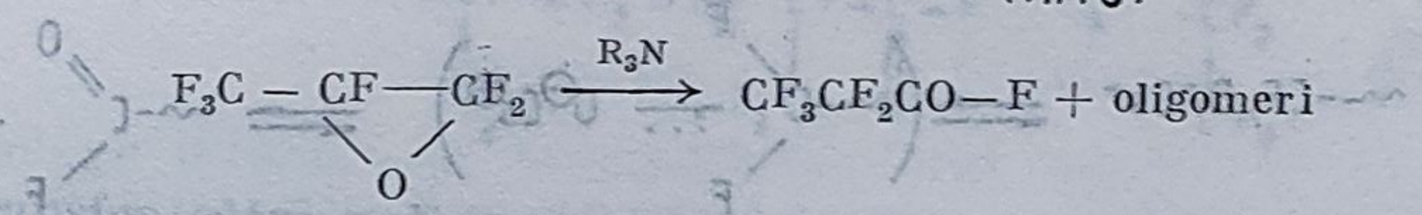


(4—601)

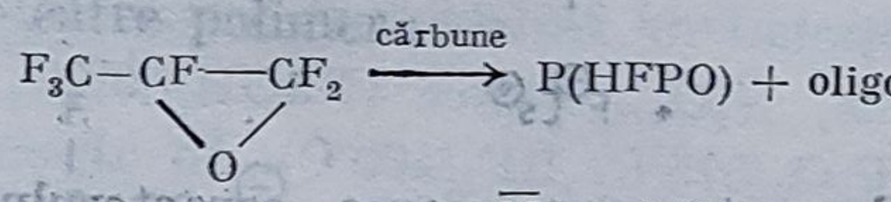
Iniţiere anionică



(4—602)



(4—603)

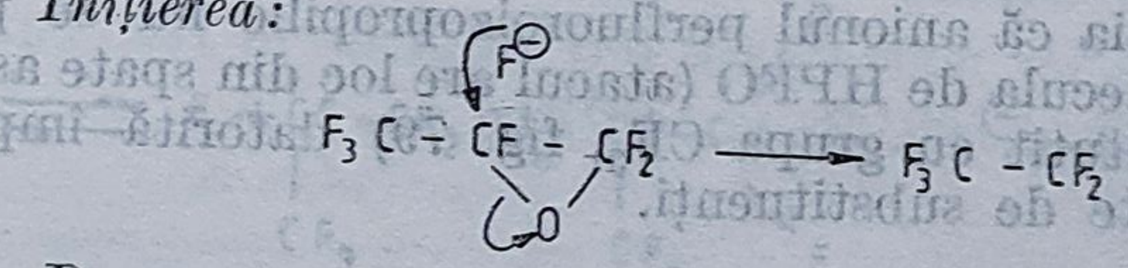


(4—604)

$\overline{M}_n \sim 6\,000$

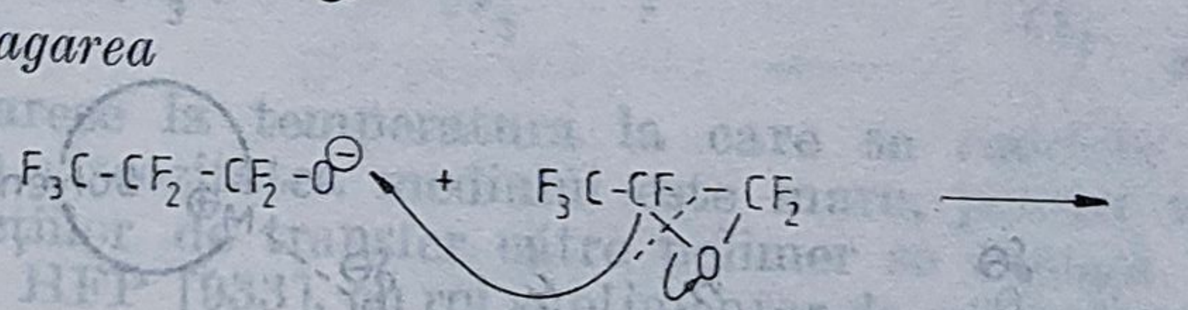
Procesele de poliadiţie anionică a HFPO debutează prin atacul iniţiatorului asupra atomului de carbon mai substituit şi se termină de regulă prin reacţiile de eliminare a ionului $F^{\ominus}$:

Iniţierea :



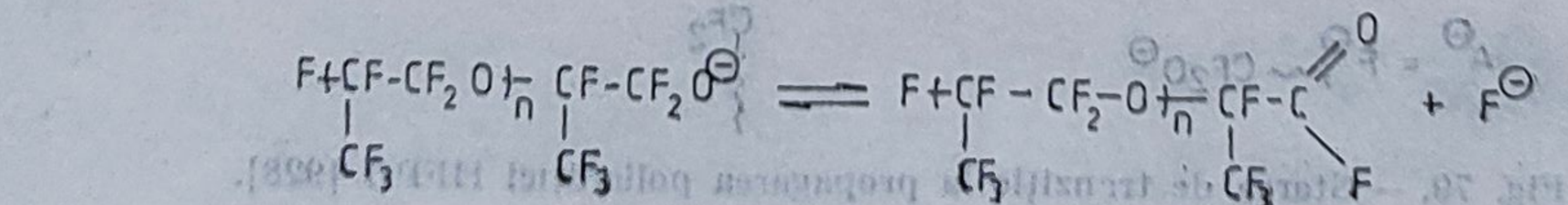
(4—605)

Propagarea



(4—606)

Terminarea



(4—607)

Drept iniţiatori (sursă de $F^{\ominus}$) se utilizează fluorurile de cesiu şi rubidiu care ionizează uşor în solvenţi aprotici polari de genul polietilenglicolilor eterificaţi (glime, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$, $n = 1 \div 4$).

Perechile ionice se află în echilibrul:

$$M{:}X \rightleftharpoons M^{\oplus}X^{\ominus} \rightleftharpoons M^{\oplus}/S/X^{\ominus} \rightleftharpoons M^{\oplus} + X^{\ominus} \qquad (4-608)$$

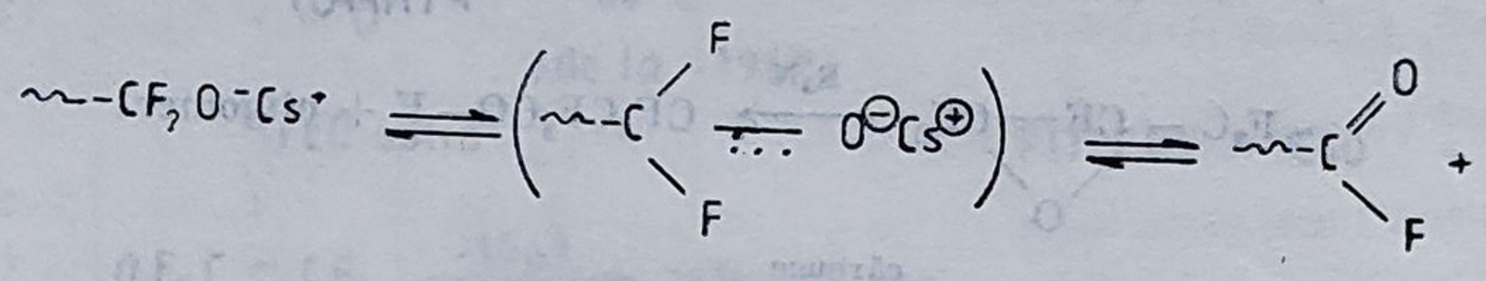
ioni în contact — ioni separaţi — ioni liberi

unde M = Cs, Rb

$X = F^{\ominus}$ sau $\sim CF_2O^{\ominus}$

S = solvent, $CF_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$.

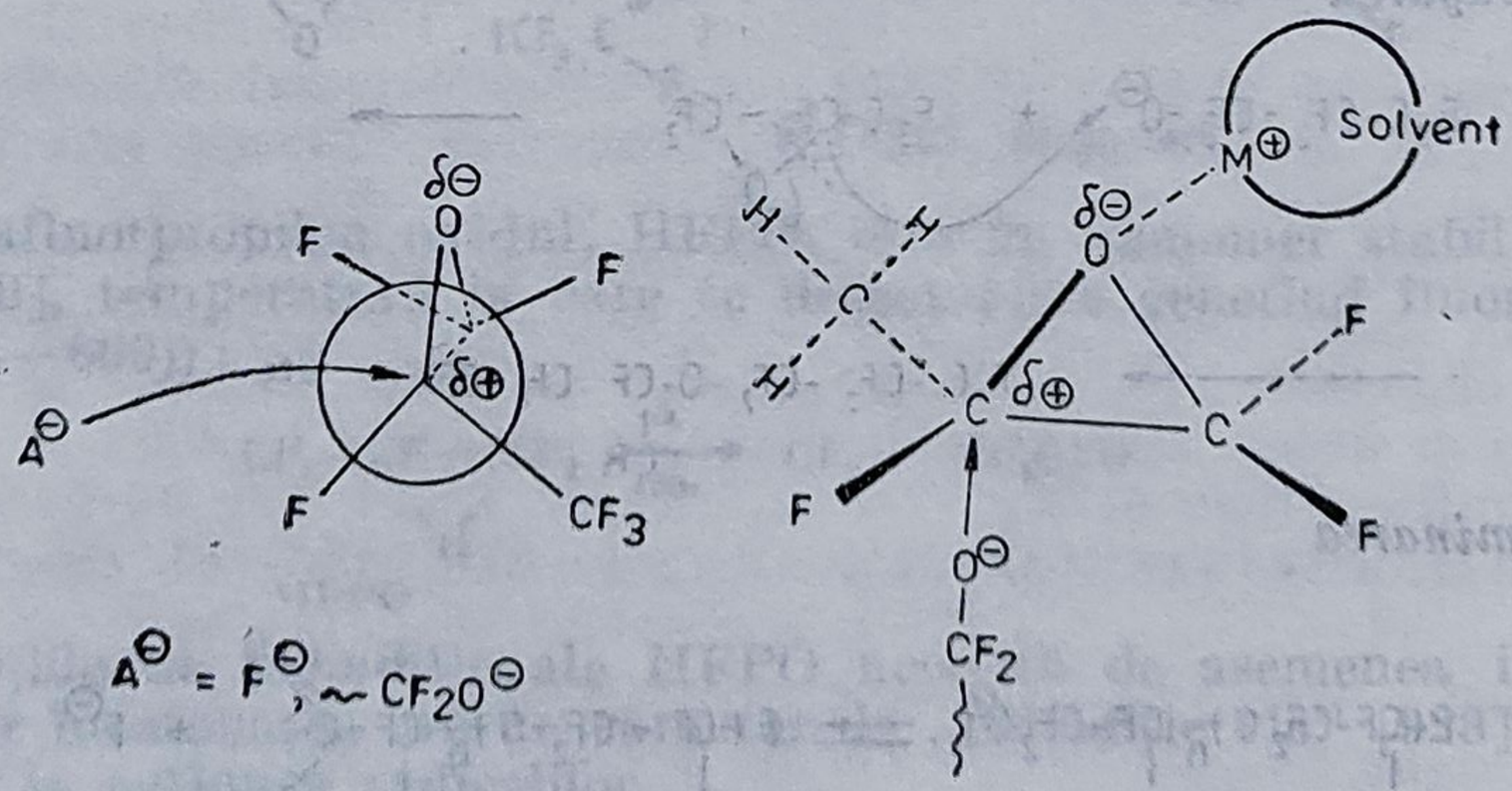
Stabilitatea alcoxidului $\sim CF_2O^{\ominus}$ depinde de temperatură şi natura cationului, respectiv a solventului, iar solubilitatea, de masa moleculară. De aceea, la mase moleculare mari, prin ieşirea din soluţie a ionului crescător, procesul se întrerupe. Ionii primari sau secundari alcoxidici suferă o reacţie de eliminare în alfa:



$$\cdot\, F^{\ominus}Cs^{\oplus} \qquad (4-609)$$

responsabilă în principal pentru suprimarea caracterului de „poliadiţie vie" (alături de insolubilizarea macroionului).

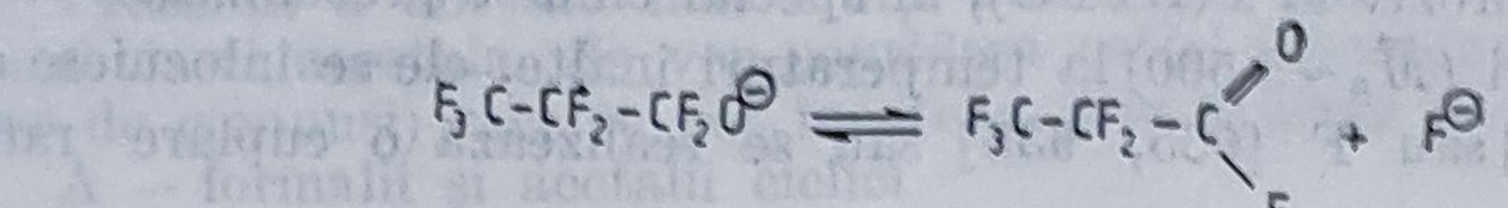
Modul de deschidere a ciclului epoxidic (α sau β) în HFPO este hotărît nu numai de efectul inductiv puternic—I, datorat grupării trifluormetilice, ci şi de influenţele sterice ale acesteia. Studiul pe modele moleculare a condus la concluzia că anionul perfluoroizopropilic nu se poate apropia cu uşurinţă de molecula de HPFO (atacul are loc din spate asupra atomului de carbon substitutit cu grupa CF_3, fig. 79) datorită împiedicărilor spaţiale determinate de substituenţi.



$A^{\ominus} = F^{\ominus}, \sim CF_2O^{\ominus}$

Fig. 79. — Starea de tranziţie la propagarea poliadiţiei HFPO [928].

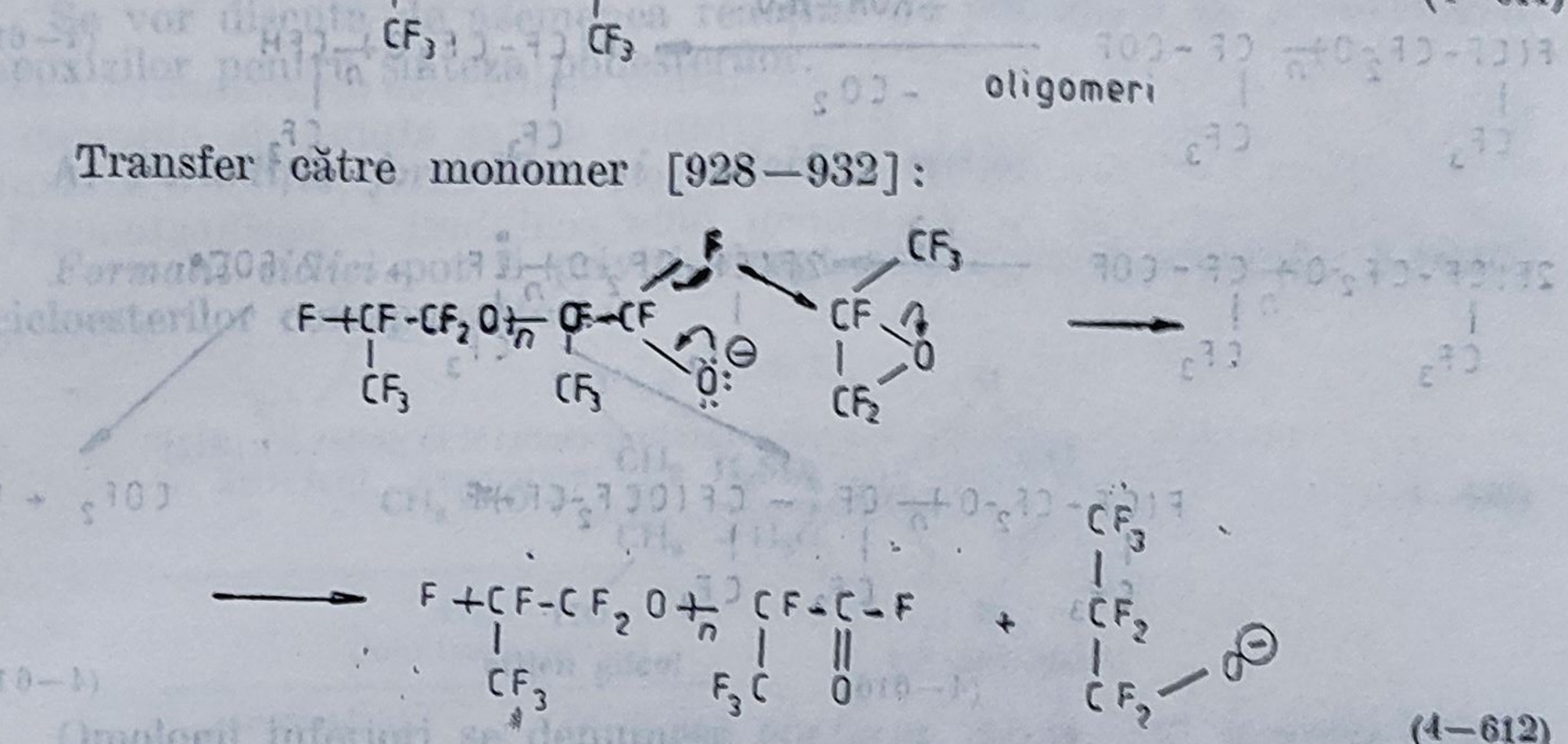
Reacţiile de transfer, datorită ionilor $F^{\ominus}$ şi $CF_3CF_2CF_2O^{\ominus}$ care reiniţiază procesul, lărgesc mult distribuţia maselor moleculare, în sistem formîndu-se şi oligomeri ($n \leqslant 8$):



(4—610)

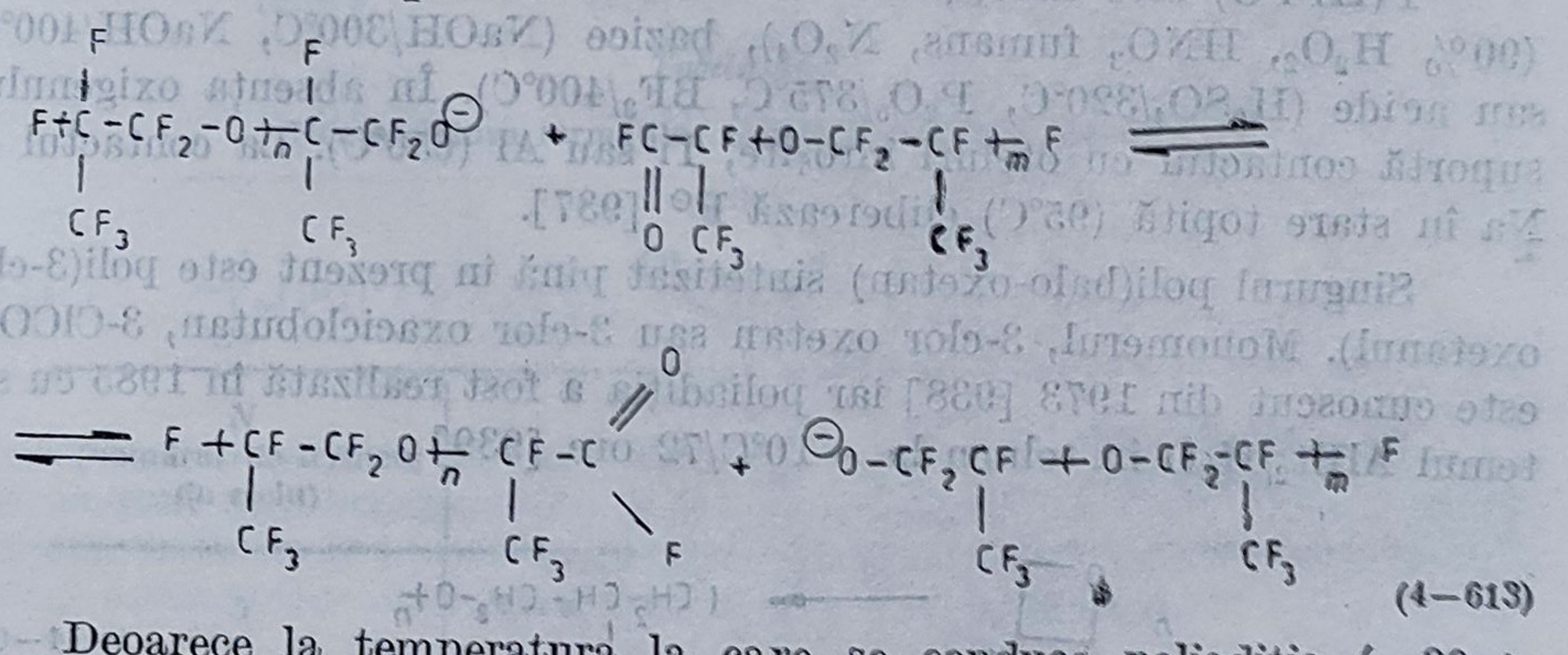
(4—611)

Transfer către monomer [928—932]:



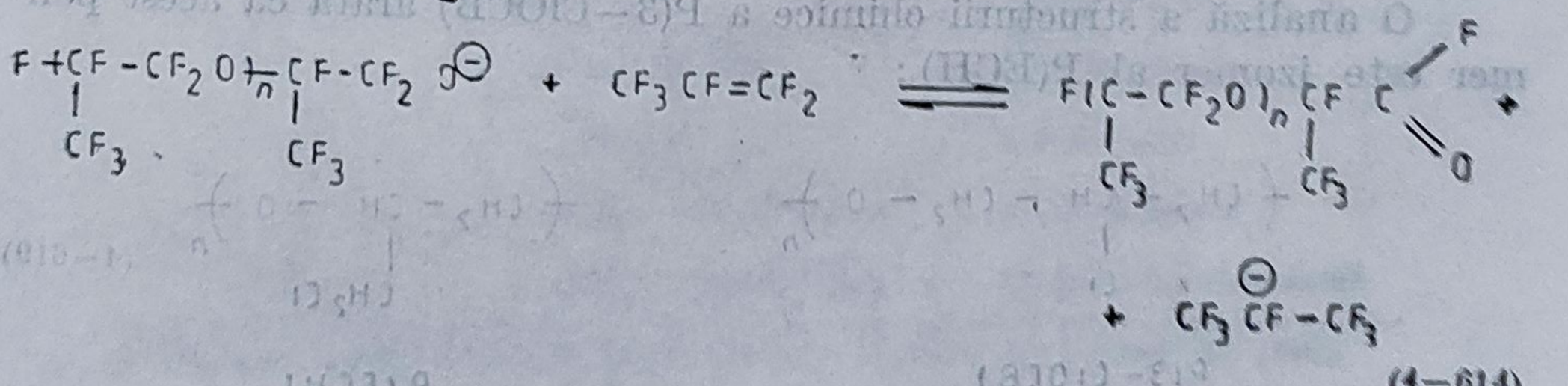
(4—612)

Transfer către polimer:



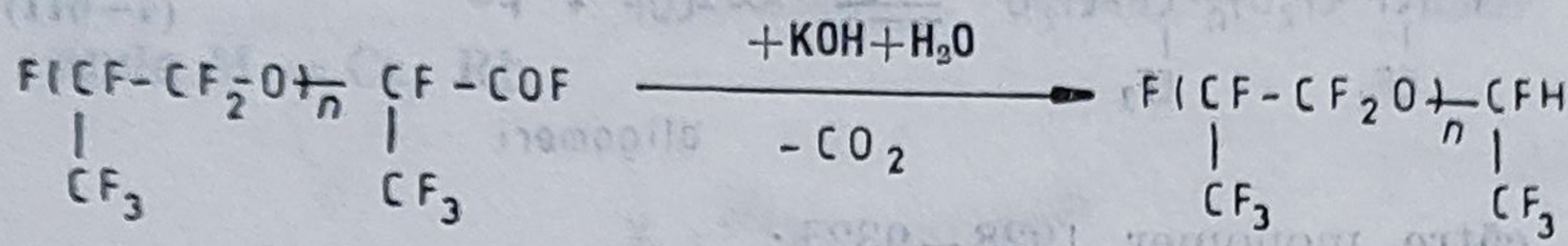
(4—613)

Deoarece la temperatura la care se conduce poliadiţia (—30 ÷ ÷ —50°C) vîscozitatea mediului este mare, pentru a micşora probabilitatea reacţiilor de transfer către polimer se adaugă în sistem hexafluor propilenă, HFP [933], cu rol suplimentar de „captator" al ionilor de fluor:

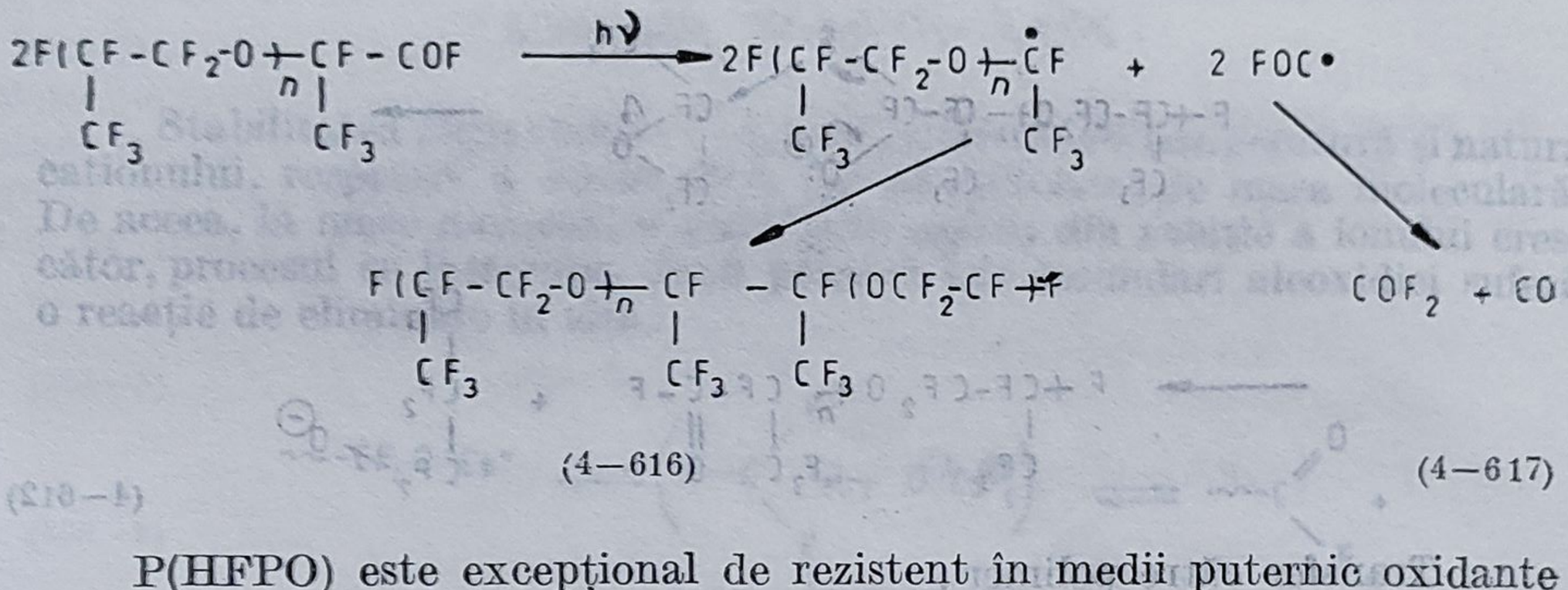


(4—614)

Prin utilizarea HFP ca diluant, se obţine P(HFPO) cu $\bar{M}_n \sim 12\,000$ ($\overline{DP} \sim 72$). Deoarece grupele fluoro-acid terminale sînt reactive, pentru a suprima efectul coroziv al P(HFPO), în special cînd se preconizează folosirea ca lubrifianţi ($\bar{M}_n \sim 5\,500$) la temperaturi înalte, ele se înlocuiesc cu atomi de H[934] sau F [935, 936] sau se realizează o cuplare radicalică:



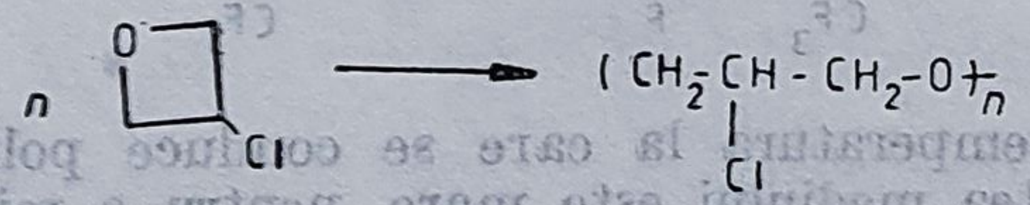
(4—615)



(4—616) (4—617)

P(HFPO) este excepţional de rezistent în medii puternic oxidante (90% H_2O_2, HNO_3 fumans, N_2O_4), bazice (NaOH/300°C, NaOH/400°C) sau acide (H_2SO_4/320°C, P_2O_5/375°C, BF_3/400°C). În absenţa oxigenului, suportă contactul cu oţeluri înroşite, Ti sau Al (650°C). La contactul cu Na în stare topită (95°C) eliberează $F^{\ominus}$ [937].

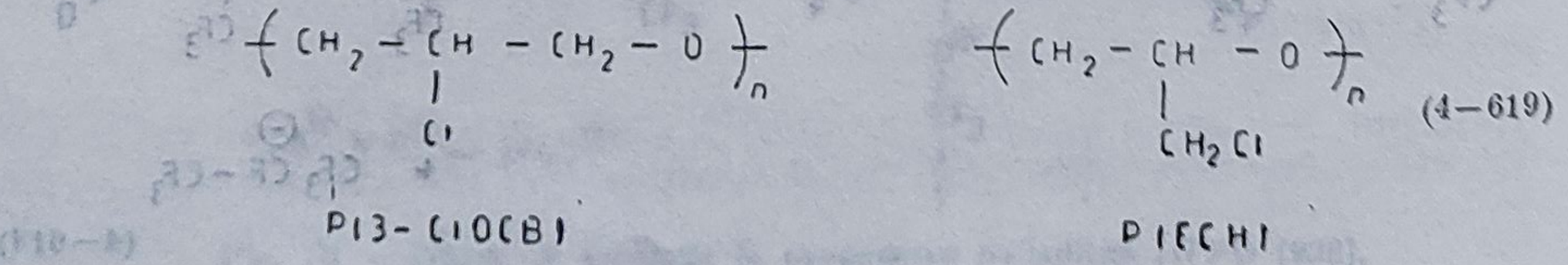
Singurul poli(halo-oxetan) sintetizat pînă în prezent este poli(3-clor oxetanul). Monomerul, 3-clor oxetan sau 3-clor oxaciclobutan, 3-ClCOB, este cunoscut din 1973 [938] iar poliadiţia a fost realizată în 1985 cu sistemul $AlEt_2/H_2O$ în toluen la —10°C/72 ore [939]:



(4—618)

P(3-ClOCB), η = 67%

O analiză a structurii chimice a P(3—ClOCB) arată că acest polimer este izomer al P(ECH):



(4—619)

P(3-ClOCB) P(ECH)

4.3.2.1.2. Poliadiția heterociclurilor cu doi sau mai mulți atomi de oxigen în moleculă

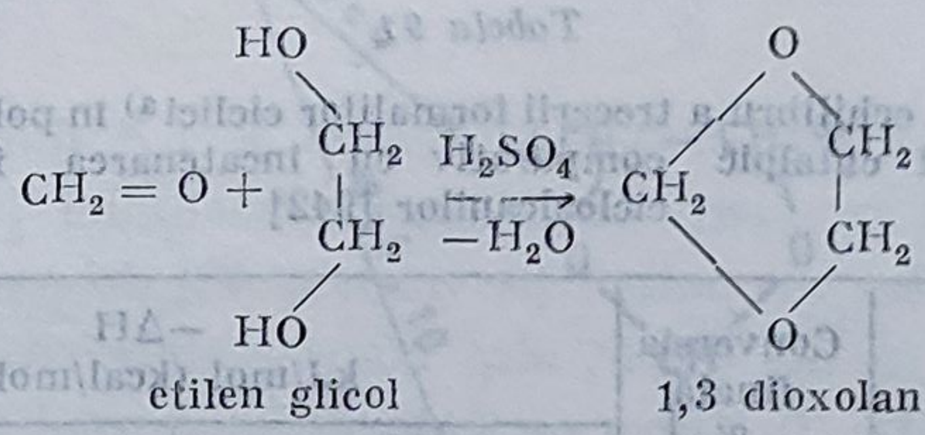
Prezența a doi sau mai mulți atomi de oxigen în ciclu modifică natura clasei acestuia. Se vor considera astfel următoarele heterocicluri (clase de compuși) care se pot încatena prin procese de homopoliadiție:

A — formalii și acetalii ciclici
B — lactonele
C — ortospiroesterii

Se vor discuta de asemenea reacțiile de poliadiție ale anhidridelor și epoxizilor pentru sinteza poliesterilor.

A. ***Poliadiția formalilor și acetalilor ciclici***

Formalii ciclici pot fi priviți drept co-dimeri ai aldehidei formice și cicloesterilor corespunzători:



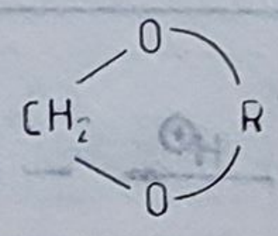
(4—620)

etilen glicol — 1,3 dioxolan

Omologii inferiori se denumesc conform tabelei 90 (nomenclatură acceptată de IUPAC) sau se consideră reacția de sinteză, denumirea făcîn-

Tabela 90

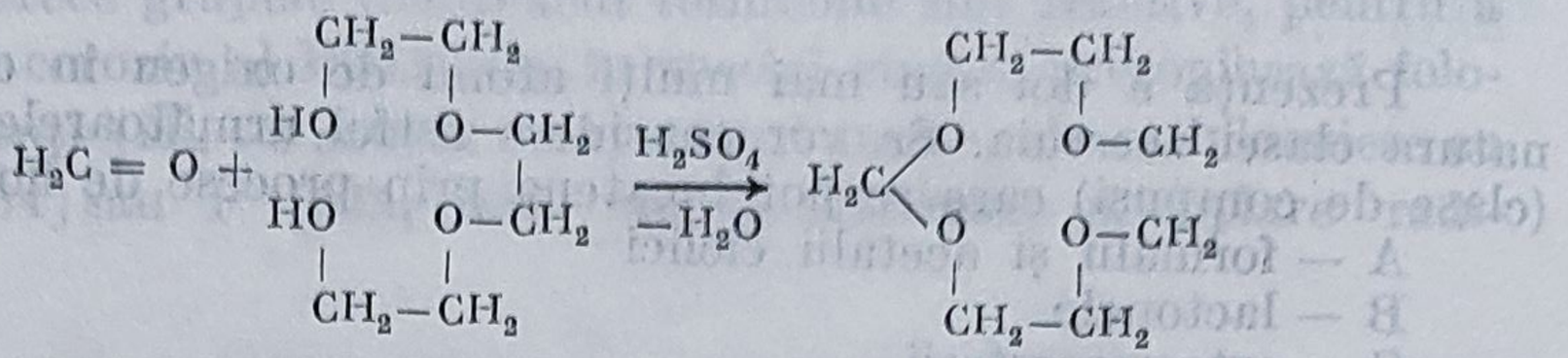
Nomenclatura formalilor ciclici cu formula generală



N (numărul de termeni dn ciclu)	*R*	Nomenclatura IUPAC
5	$+CH_2+_2$	1,3-dioxolan
6	$+CH_2+_3$	1,3-dioxan [a]
6	$-CH_2OCH_2-$	1,3,5-trioxan [a]
7	$+CH_2+_4$	1,3-dioxepan
7	$-CH_2OCH_2CH_2-$	1,3,5-trioxepan
8	$-(CH_2)_5-$	1,3-dioxocan
8	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$	1,3,6-trioxocan
11	$-(CH_2)_2-(OCH_2CH_2)_2-$	1,3,6,9-tetraoxaundecan

a) Denumire acceptată corect 1,3 dioxixan și respectiv 1,3,5 trioxixan [940].

du-se după natura glicolului. Astfel, 1,3,6,9-tetra oxaciclo undecanul este de fapt trietilenglicol formalul :



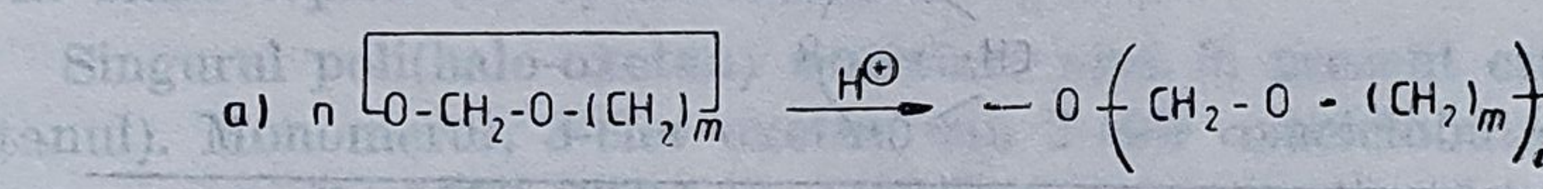
trietilen glicol — trietilen glicol formal (4—621)

Capacitatea de poliadiție a formalilor ciclici este de asemenea influențată de tensiunea Baeyer și interacțiunile dintre atomii de hidrogen sau substituenți. Toți monomerii de acest gen — cu excepția 1,3-dioxolanului care posedă un ciclu de 6 termeni bine echilibrat — se încatenează cu conversii de echilibru bune (tabela 91).

Tabela 91

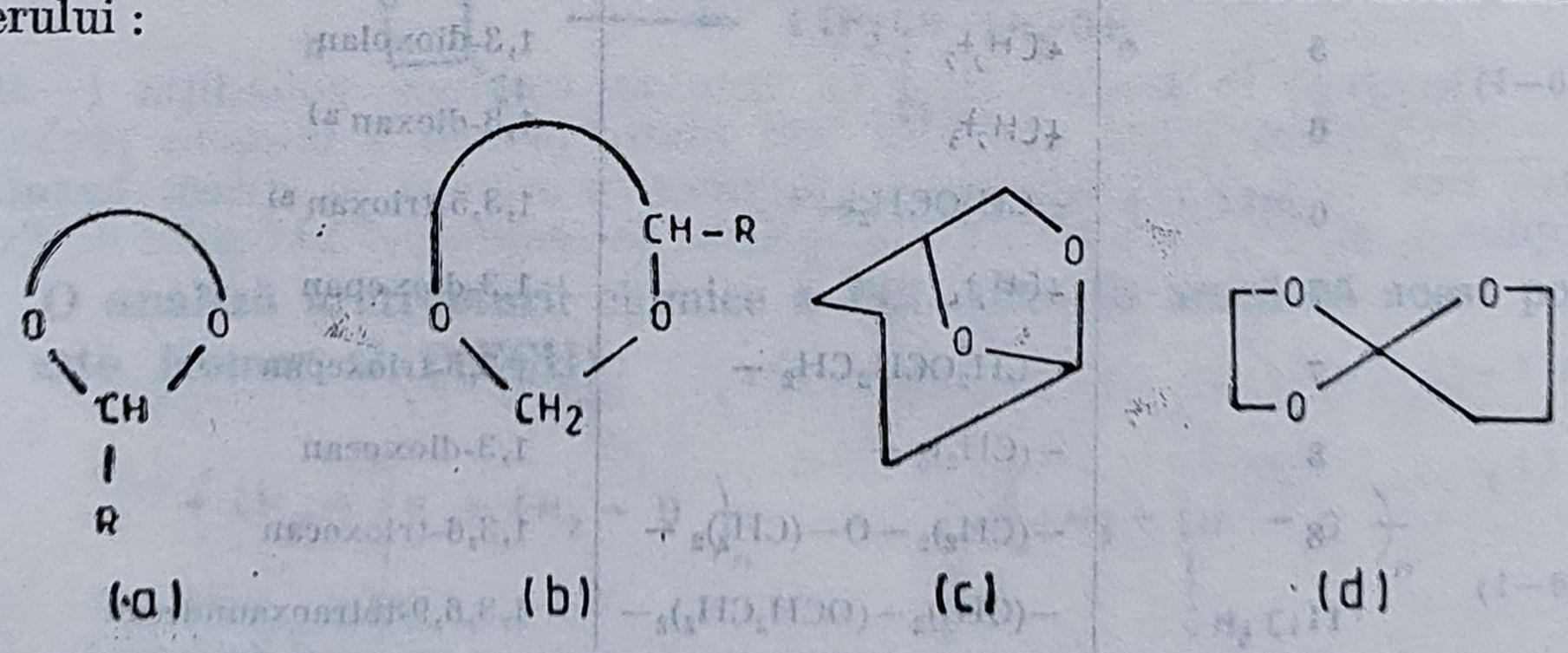
Conversia la echilibru a trecerii formalilor ciclici [a] în polieteri [941] și schimbul entalpic comparativ cu încatenarea ipotetică a cicloalcanilor [942]

m	*N*	Conversia finală %	$-\Delta H$ kJ/mol (kcal/mol)	
			Formali ciclici	Cicloalcani
2	5	70	25,9 (6,2)	27,6 (6,6)
3	6	0	0,0 (0,0)	0,4 (0,1)
4	7	90	19,7 (4,7)	25,9 (6,2)
5	8	99	53,6 (12,8)	38,5 (9,2)



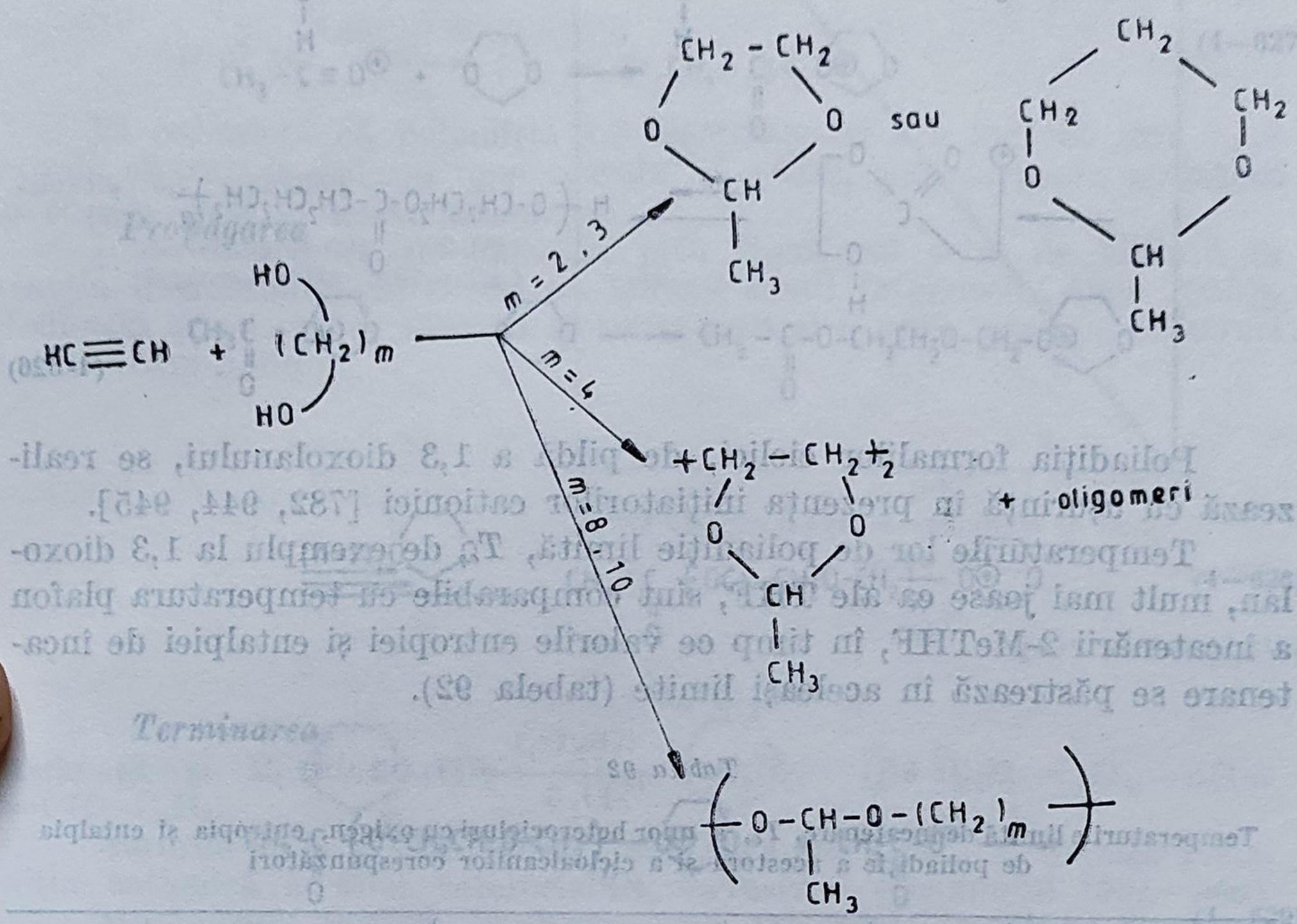
(4-622)

Formalii ciclici inferiori cu substituenți în poziția 2 (i.e. acetali ciclici, 4—623, a) au tendința de poliadiție mult micșorată, în timp ce substituția în poziția 4 (4—623, b) nu afectează marcant reactivitatea monomerului :



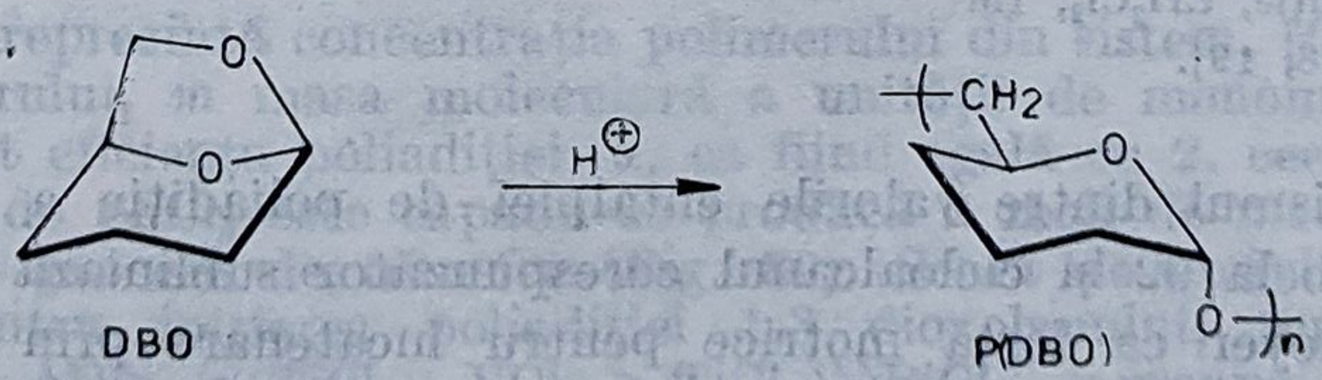
(4-623)

Această activitate a cicloformalilor scade pentru $N = 9 \div 12$ și începe să crească pentru $N > 12$ [943], motiv pentru care sinteza acestora din urmă din CH_2O și glicoli se conduce la temperaturi joase. Chiar substituția în poziția 2 la ciclurile mari formate prin reacția dintre acetilenă și glicolii superiori nu mai împiedică încatenarea :



(4-624)

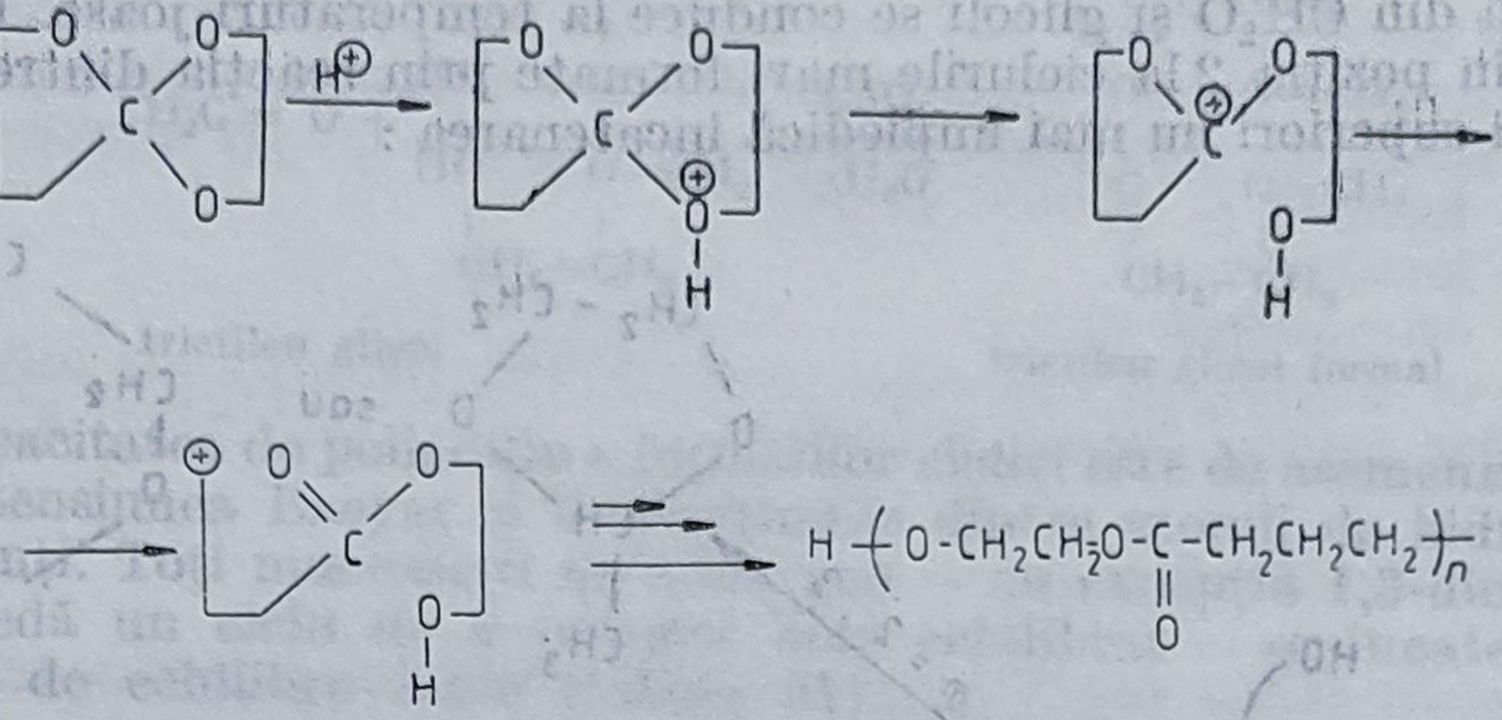
Acetalii biciclici (4—623, c) — ciclu formalic mic bisubstituit — se încatenează cu ușurință din cauza tensiunii induse de al doilea ciclu. Monomerii de acest tip prezintă interes datorită structurii de tip polizaharidic a poliesterilor obținuți. De exemplu, prin poliadiția 6,8 dioxa biciclo [3.2.1] octanului, DBO, se formează P(DBO) cu catenă similară dextranului (polizaharidă naturală cu legături 1 → 6).



(4-625)

Un caz interesant îl prezintă spiro-formalii (spiro-orto esterii, 4—623 d), deoarece încatenarea presupune deschiderea succesivă a ciclurilor,

începînd cu cel formalic :



(4-626)

Poliadiția formalilor ciclici, de pildă a 1,3 dioxolanului, se realizează cu ușurință în prezența inițiatorilor cationici [782, 944, 945].

Temperaturile lor de poliadiție limită, T_c, de exemplu la 1,3 dioxolan, mult mai joase ca ale THF, sînt comparabile cu temperatura plafon a încatenării 2-MeTHF, în timp ce valorile entropiei și entalpiei de încatenare se păstrează în aceleași limite (tabela 92).

Tabela 92

Temperaturile limită de încatenare, T_c, a unor heterocicluri cu oxigen, entropia și entalpia de poliadiție a acestora și a cicloalcanilor corespunzători

Heterociclul	N	T_c (°C)	ΔS_p J/grad · mol		ΔH_p kJ/mol		Lit.
			Heterociclu	Cicloalcan [c]	Heterociclu	Cicloalcan [c]	
THF	5	85 [a]	−75,4	−42,7	−18,8	−21,8	[629]
2-Me THF	5	4 [a]	−81,6	−42,7	−22,6	−21,8	[901]
1,3 Dioxolan	5	1 [b]	−77,9	−42,7	−21,8	−21,8	[946]
1,3 Dioxepan	7	27 [b]	−48,1	− 2,9	−15,0	−21,3	[946]

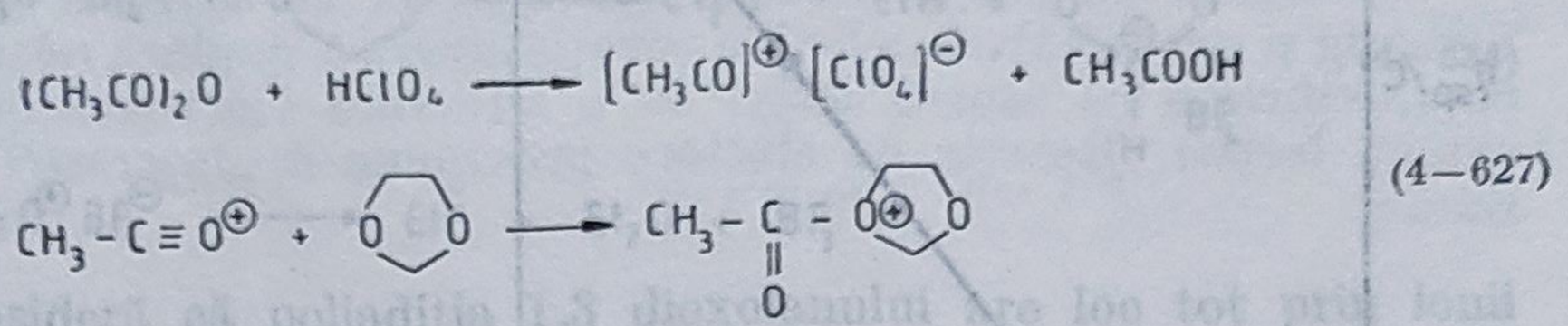
[a] În masă
[b] În soluție, CH_2Cl_2, 1M
[c] Lit. [18, 19].

Paralelismul dintre valorile entalpiei de poliadiție a heterociclurilor din tabela 92 și cicloalcanul corespunzător subliniază importanța tensiunii Baeyer ca forță motrice pentru încatenare prin deschiderea inelului.

Pentru 1,3 dioxepan s-au înregistrat valori mai mari ale ΔS_p și ΔH_p, și implicit ale temperaturii T_c.

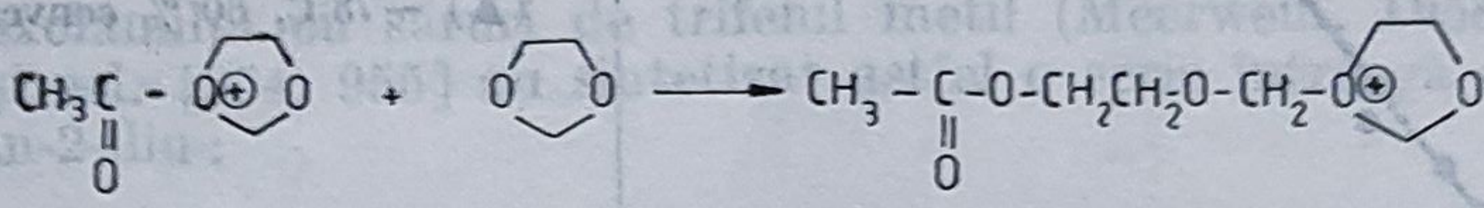
Poliadiția 1,3 dioxolanului poate fi prezentată în mod idealizat prin aceeași succesiune de reacții ca la încatenarea THF [945, 947, 948]:

Inițierea



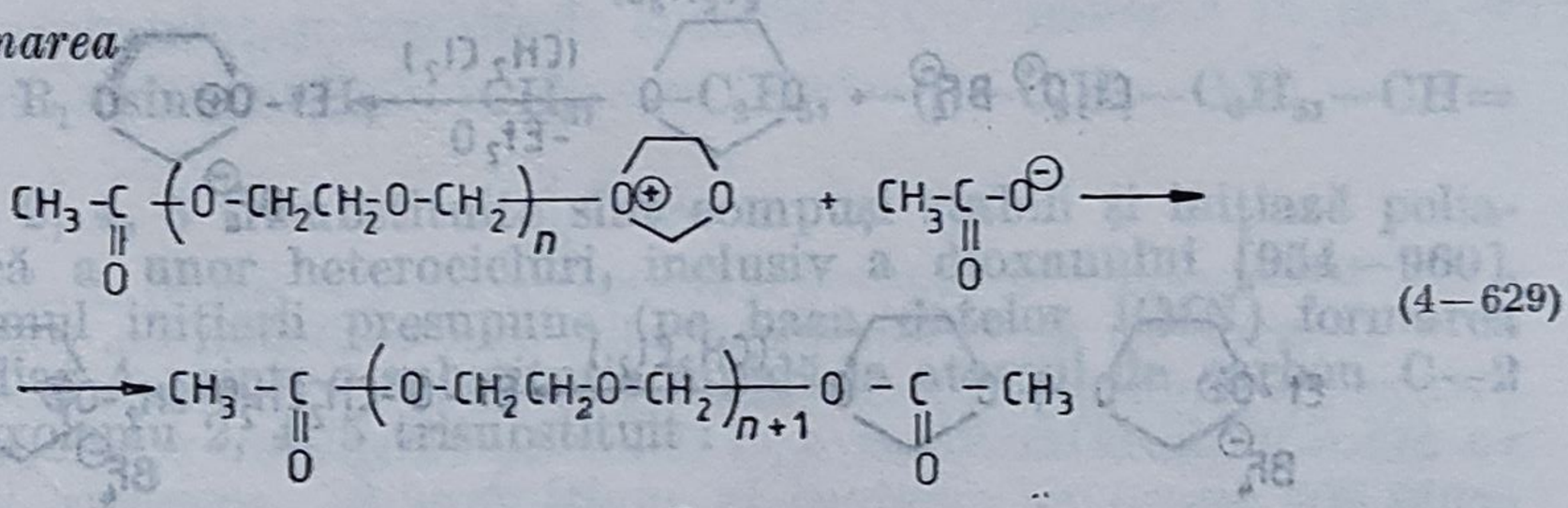
(4—627)

Propagarea



(4—628)

Terminarea



(4—629)

Kagya și col. [949], utilizînd acizii Lewis, e.g. $SnCl_4$, drept inițiatori, au observat o linearitate între cantitatea de monomer polimerizat pe mol de inițiator și masa moleculară $\overline{M}$ a polimerului exprimată prin vîscozitate redusă (Fig. 80). Aplicînd relația (4—630)

$$\overline{M} = \frac{m[P]}{\alpha[C]} \qquad (4-630)$$

unde $[P]$ reprezintă concentrația polimerului din sistem, [C] concentrația catalizatorului, m masa moleculară a unității de monomer, autorii au determinat eficiența poliadiției, α, ca fiind egală cu 2, ceea ce înseamnă că 1 mol de $SnCl_4$ este capabil să producă 2 moli de macrocationi care cresc fără procese de transfer (Fig. 80). Scara de activitate a acizilor Lewis pentru inițierea poliadiției 1,3 dioxolanului, $SnCl_4 > FeCl_3 > > ZrCl_4 > AlBr_3 > TiCl_4$, $VCl_4 > TiCl_3 \gg BiCl_3$ (aproape inactiv) este deosebită de cea a inițierii poliadiției EO [945]: $SnCl_4 \geqslant AlBr_3 \geqslant FeCl_3$, $\sim TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4, $BiCl_3$.

Reacţiile de poliadiţie ale 1,3 dioxolanului nu sînt atît de simple ca în ecuaţiile (4—627) — (4—628), existînd un evantai de mecanisme, uneori pentru acelaşi tip de iniţiator [782]. Astfel, Yamashita şi col. [950] propun

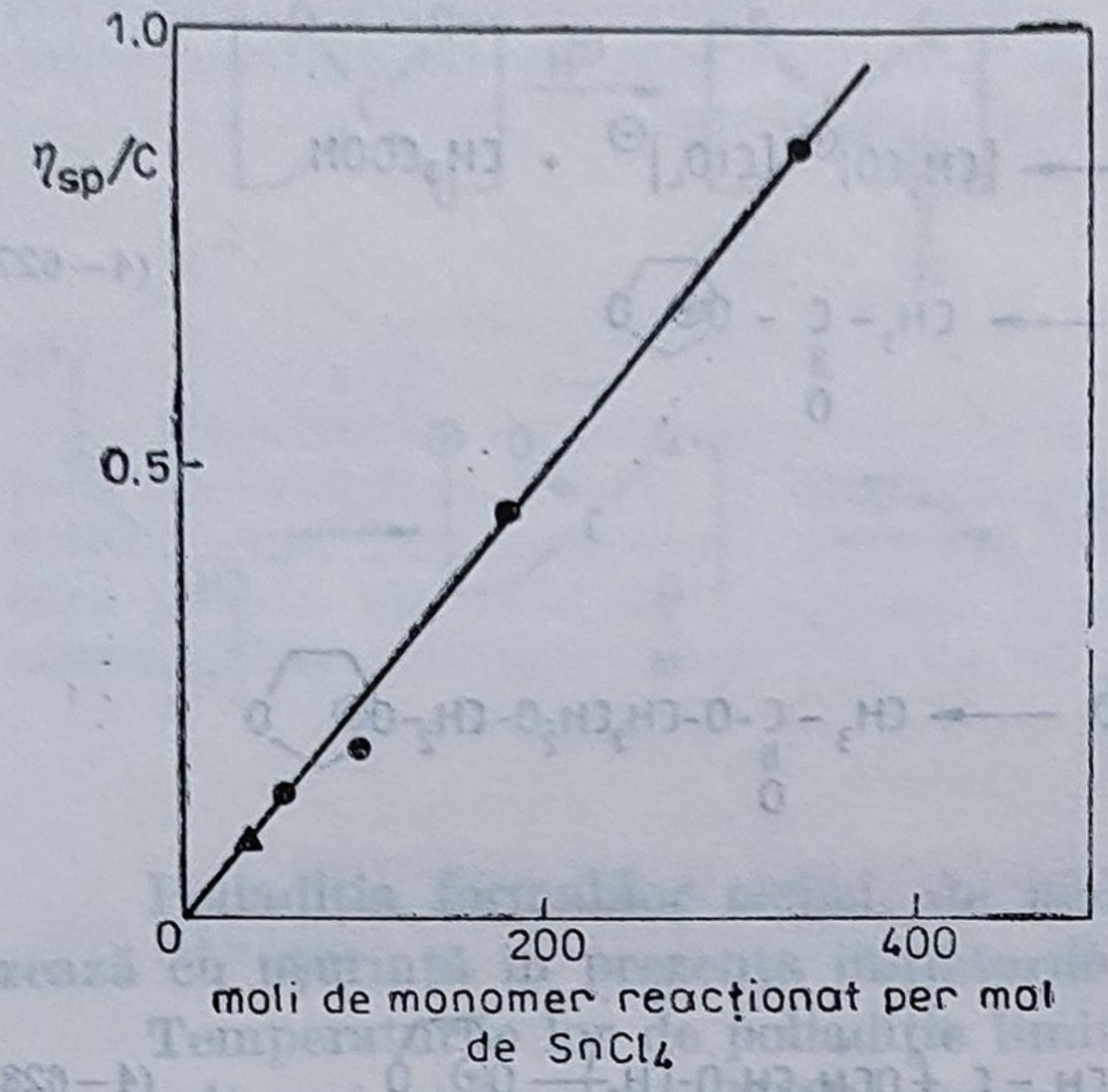
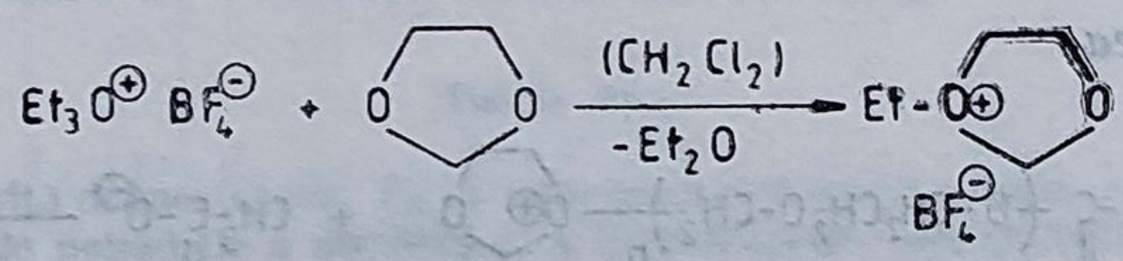
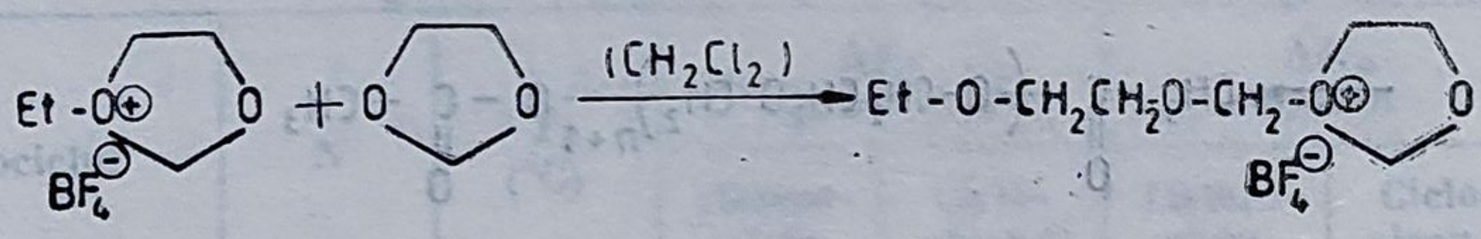


Fig. 80. — Poliadiţia 1,3 dioxolanului iniţiată de $SnCl_4$ [949].
(●) 20°C, 100 % conversie
(▲) —78°C, 60 % conversie.

următoarele etape :

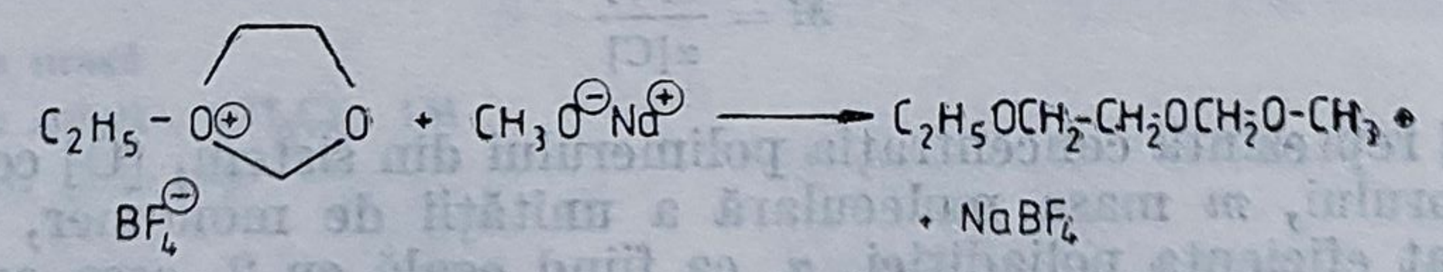


(4—631)



(4—632)

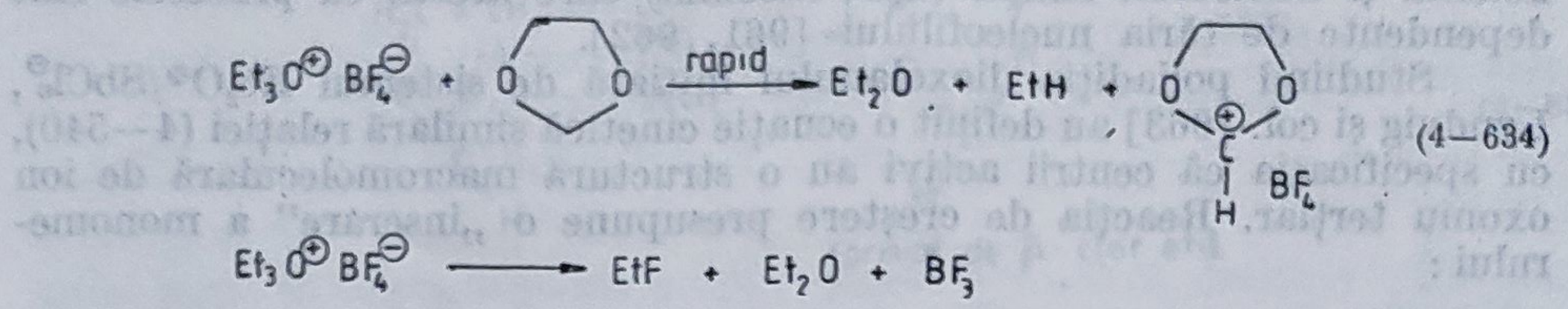
pe baza identificării cromatografice a $C_2H_5O—CH_2CH_2O—CH_2—O—CH_3$ drept compus major în amestecul analizat după adăugarea în sistem, la începutul procesului, a unei soluţii metanolice de metoxid de sodiu, polieterul formîndu-se din reacţia :



(4-633)

Autorii lasă deschisă problema apariţiei în paralel a ionilor carboniu, deoarece în condiţiile de mai sus 1,3 dioxolanul poate iniţia atît polimerizarea (poliadiţia) monomerilor ce nu se încatenează decît *via* ioni oxoniu (e.g. THF) cît şi a celor care polimerizează numai prin ioni carboniu (e.g. stirenul) [951].

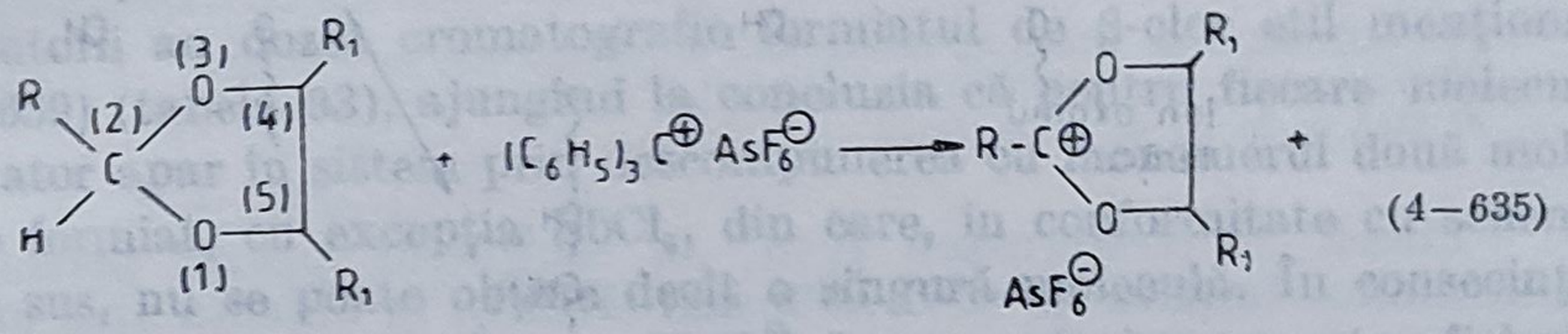
Ulterior, Jones și Plesch [952] au propus, pe baza variației conductibilității electrice în timpul poliadiției, următoarea schemă de reacție:



(4—634)

Ei consideră că poliadiția 1,3 dioxolanului are loc tot prin ionii oxoniu apăruți la etilarea monomerului (4—631), ionii carbeniu semnalați în ec. (4—634) fiind ineficienți.

Ionii dioxoleniu se formează prin transferul celui de hidrură în reacția dioxolanului cu săruri de trifenil metil (Meerwein, 1958 [953]). Jedlinski și col. [954, 955] au sintetizat astfel o serie întreagă de săruri 1,3 dioxolan-2-iliu:

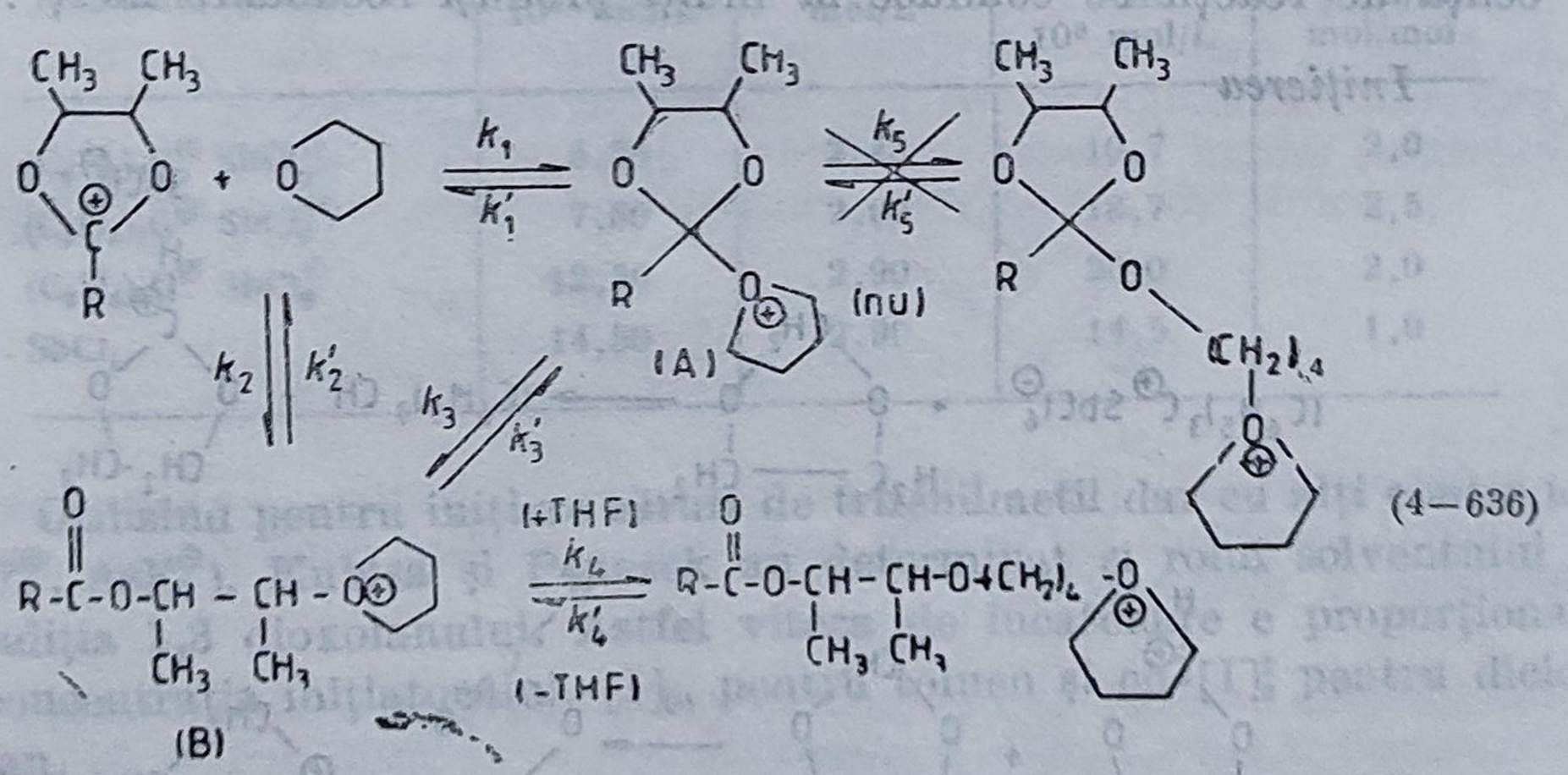


(4—635)

unde R și R_1 sînt —H, —CH_3, —C_2H_5, —(i)—C_3H_7—C_6H_5,—CH= =CH—C_6H_5.

Sărurile 2, 4, 5 trisubstituite sînt compuși stabili și inițiază poliadiția cationică a unor heterocicluri, inclusiv a dioxanului [954—960].

Mecanismul inițierii presupune (pe baza datelor RMN) formarea unui intermediar A printr-o substituție rapidă la atomul de carbon C—2 a sării de dioxoleniu 2, 4, 5 trisubstituit:

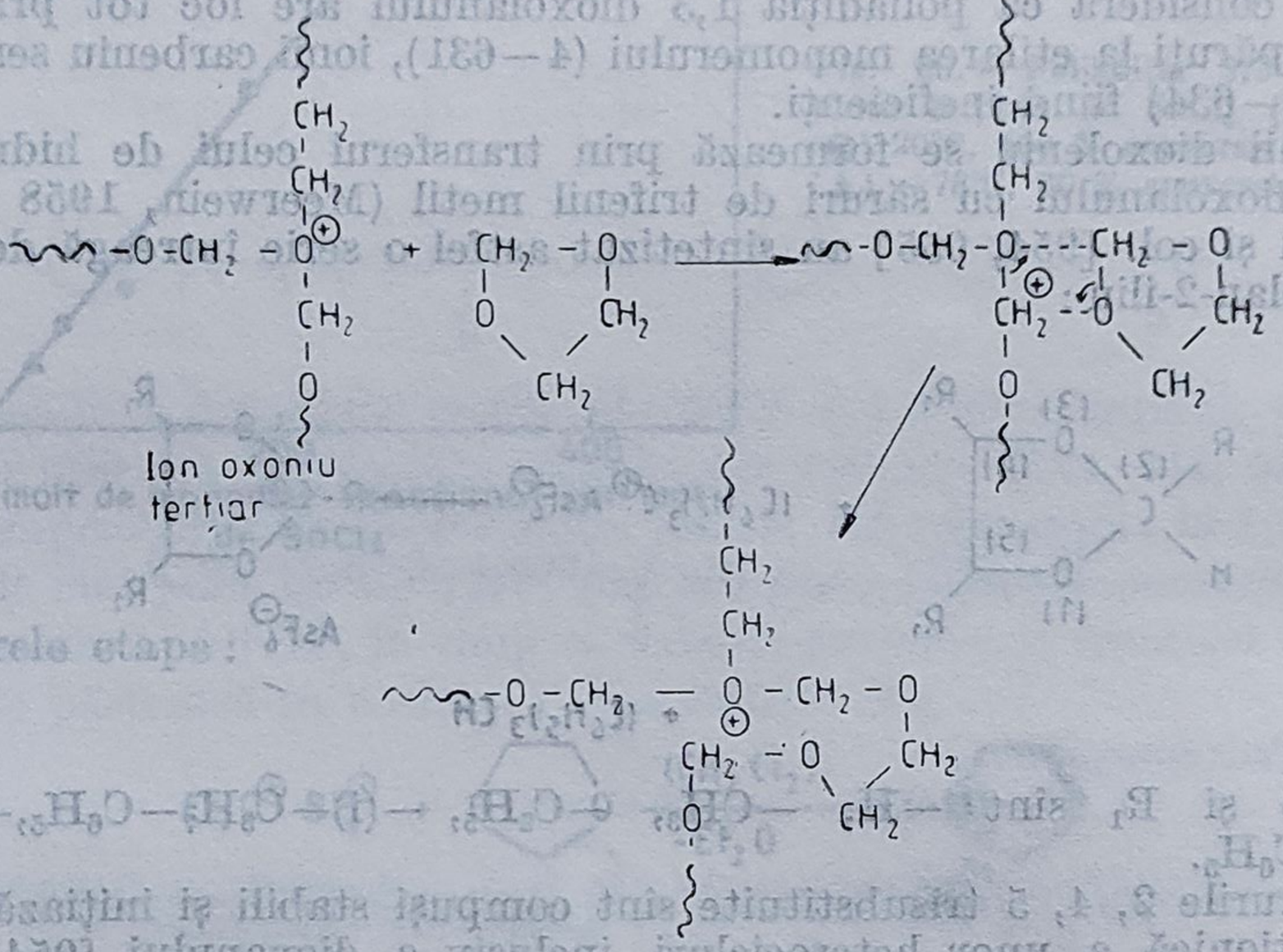


(4—636)

Produsul intermediar A este apoi convertit în ester B care declanșează reacția de creștere ($k_4 > k_3'$). Esterul B se poate forma și direct prin atacul unei molecule de THF la atomul de carbon C—5 sau C—4 din sarea

de dioxoleniu, dar $k_1 \gg k_2$ și $k_3 > k_2$. Această schemă propusă de Jedlinski [959] este în bună concordanță cu reacțiile model dintre sărurile de dioxoleniu și nucleofilii simpli (apă, alcoxizi) care atestă că procesele sînt dependente de tăria nucleofilului [961, 962].

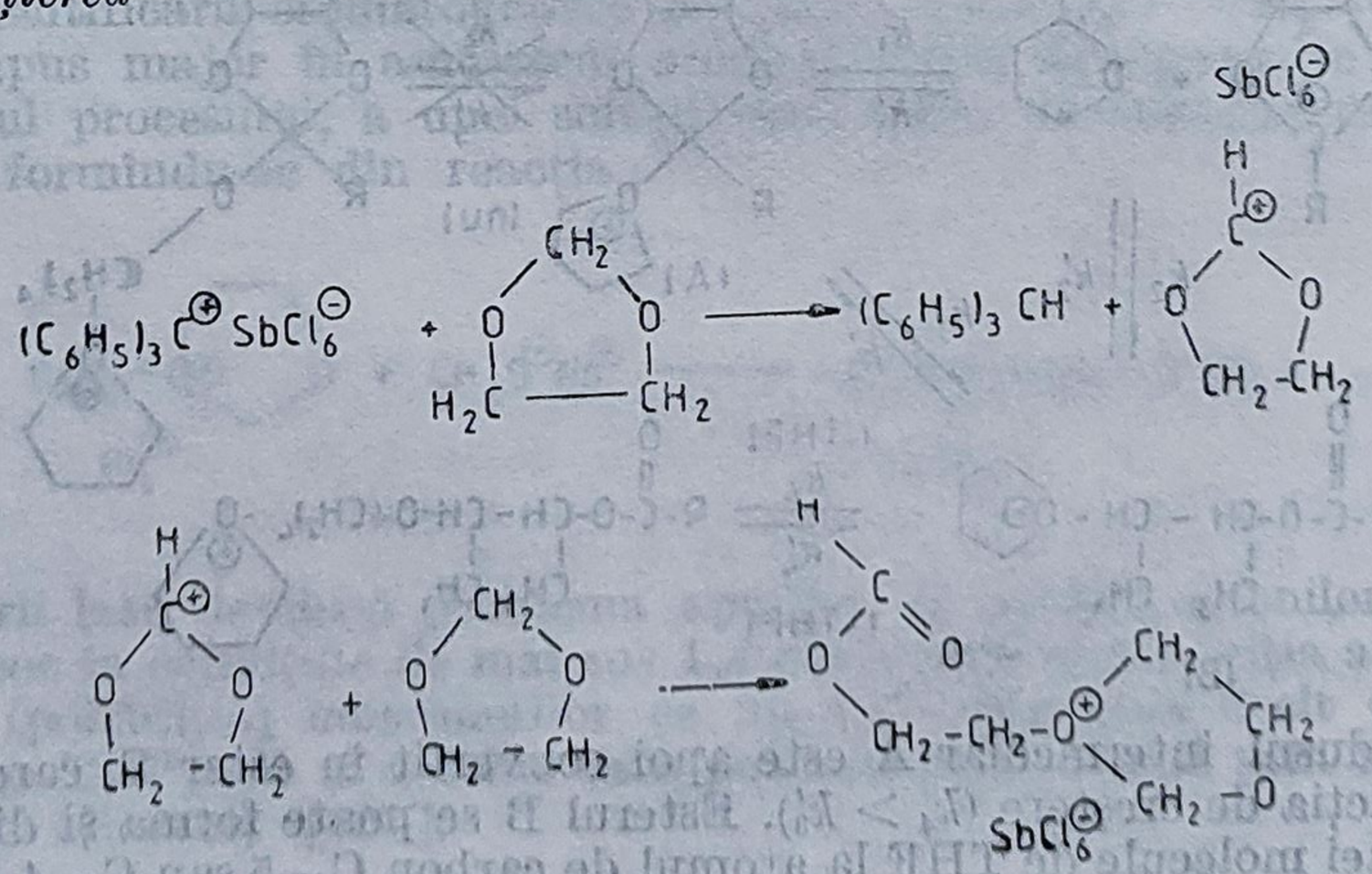
Studiind poliadiția dioxolanului inițiată de sistemul $Et_2O^{\oplus}/SbCl_6^{\ominus}$, Lyudvig și col. [963] au definit o ecuație cinetică similară relației (4—540), cu specificația că centrii activi au o structură macromoleculară de ion oxoniu terțiar. Reacția de creștere presupune o „inserare" a monomerului:



(4—637)

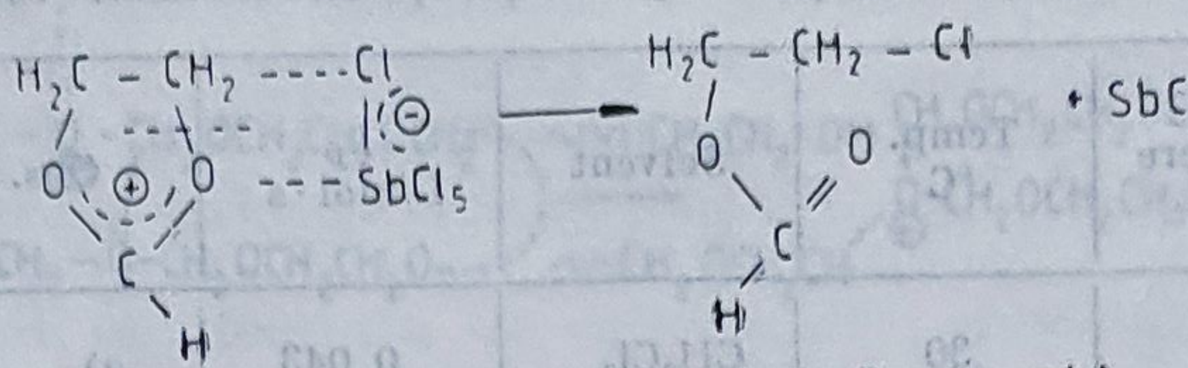
Lucrînd cu un sistem cuprinzînd ioni carbeniu, i.e. $(C_2H_5)_3C^{\oplus}/SbCl_6^{\ominus}$, Penczek și Kubisa [964] au ajuns la concluzia că nu ionul carbeniu $(C_6H_5)_3C^{\oplus}$ va atare inițiază încatenarea ci ionul de dioxoleniu care apare într-o secvență de reacții ce conduce la mulți produși secundari inerți:

Inițierea

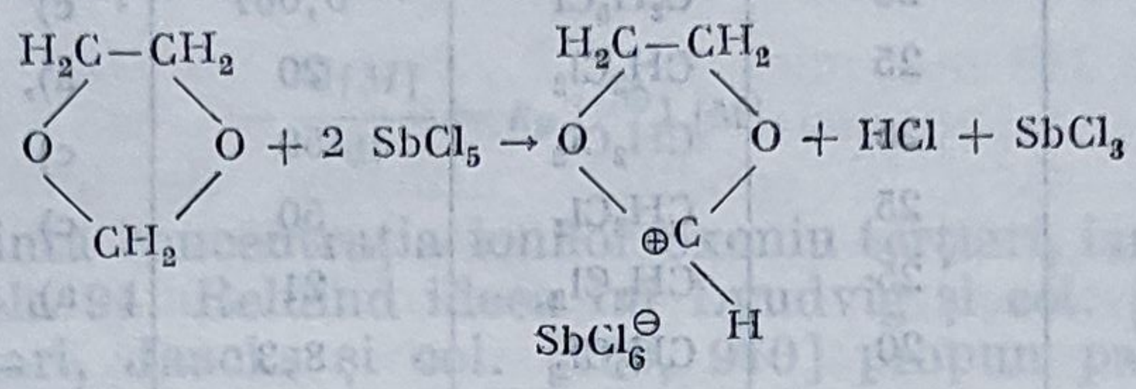


(4—638)

Reacții secundare



(4—639)



(4—640)

Autorii au dozat cromatografic formiatul de β-clor etil menționat în (4—639) (tabela 93), ajungînd la concluzia că pentru fiecare moleculă de inițiator apar în sistem prin descompunerea cu monomerul două molecule de formiat, cu excepția $SbCl_5$, din care, în conformitate cu schema de mai sus, nu se poate obține decît o singură moleculă. În consecință, utilizarea sistemelor cationice cu $SbCl_6^{\ominus}$ drept contraion nu este eficientă în cazul dioxolanului, măsurătorile spectrale (UV) indicînd că circa 95% din inițiator se transformă în produs inactiv.

Tabela 93

Cantitatea de formiat de β-clor etil apărută la poliadiția 1,3 dioxolanului la 25°C în CH_2Cl_2 inițiată de diferite sisteme cu $SbCl_5$ [944]

Sistemul de inițiere	I_0 $10^3 \cdot$ mol/L	M mol/L	Formiat de β-clor etil	
			FCE 10^3 mol/L	FCE/M mol/mol
$(C_6H_5)_3C^{\oplus}\ SbCl_6^{\ominus}$	5,36	2,43	10,7	2,0
$(C_6H_5)_3C^{\oplus}\ SbCl_6^{\ominus}$	7,50	2,90	18,7	2,5
$(C_2H_5)_3C^{\oplus}\ SbCl_6^{\ominus}$	12,50	2,90	25,0	2,0
$SbCl_5$	14,50	2,90	14,5	1,0

Utilizînd pentru inițiere săruri de trifenilmetil dar cu alți contra ioni ($SbF_6^{\ominus}$, $AsF_6^{\ominus}$), Kubisa și Penczek au determinat și rolul solventului la poliadiția 1,3 dioxolanului. Astfel viteza de încatenare e proporțională cu concentrația inițiatorului, $[I]_0$, pentru toluen și cu $[I]_0^2$ pentru diclormetan.

Poliadiția este de ordinul I față de monomer și a decurs fără perioade de inducție. Valorile k_p sînt prezentate în tabela 94.

Tabela 94

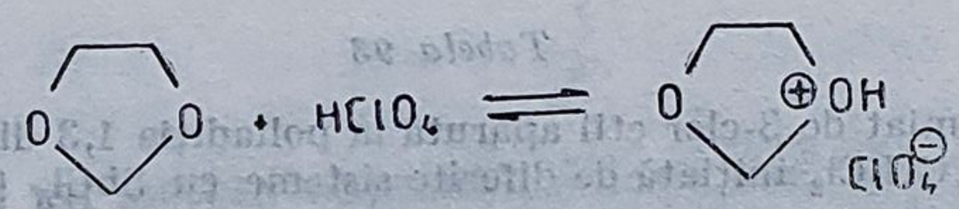
Parametrii cinetici pentru poliadiţia 1,3 dioxolanului. [964]

Sistemul de iniţiere	Temp. °C	Solvent	k_p L/mol · s	Obs.	Lit.
$Et_3O^{\oplus}\ BF_4^{\ominus}$	30	CH_2Cl_2	0,043	a)	[950]
$Et_3O^{\oplus}\ BF_4^{\ominus}$	25	CH_2Cl_2	0,167	a), b)	[951]
$Et_3O^{\oplus}\ SbCl_6^{\ominus}$	20	C_2H_5Cl	0,067	c)	[952]
$Et_3O^{\oplus}\ SbF_6^{\ominus}$	25	CH_2Cl_2	20	a), b)	[963]
$Ph_3C^{\oplus}\ SbF_6^{\ominus}$	25	CH_2Cl_2	50	c)	[964]
$Ph_3C^{\oplus}\ AsF_6^{\ominus}$	25	CH_2Cl_2	50	c)	[964]
$HClO_4$	25	CH_2Cl_2	21	a), b)	[952]
$HClO_4$	20	CH_2Cl_2	8,3	—	[965]

a) Coeficientul de viteză k_p determinat după perioada de inducţie;
b) Dependenţa de ordinul I, $k_p = k_1/[I]_0$;
c) fără perioadă de inducţie.

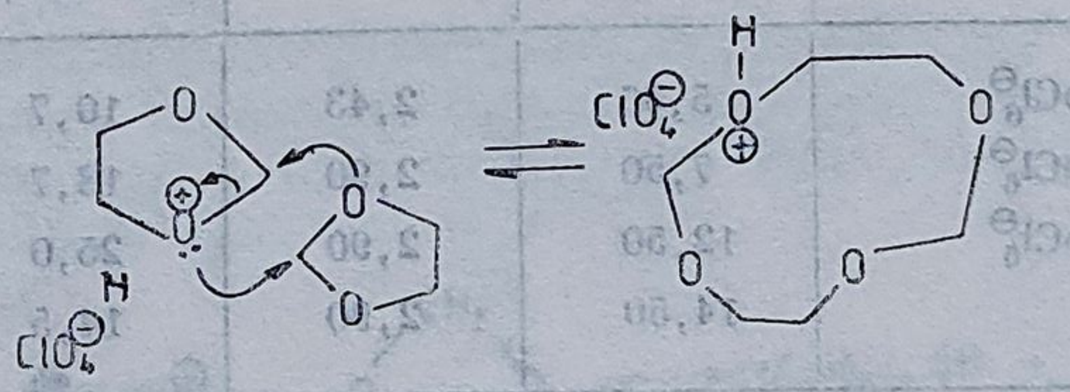
Plesch şi Westermann [966] au considerat pentru poliadiţia 1,3 dioxolanului iniţiată de acizi Brönsted ($HClO_4$) în absenţa apei un mecanism care presupune propagarea încatenării prin ciclizare:

Iniţierea



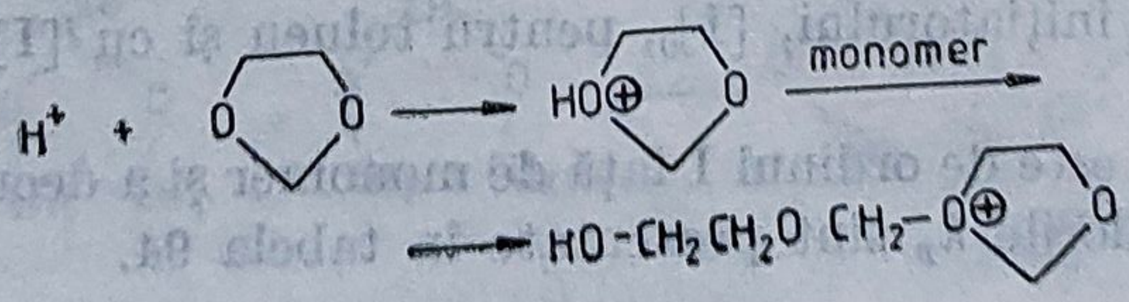
(4—641)

Propagarea



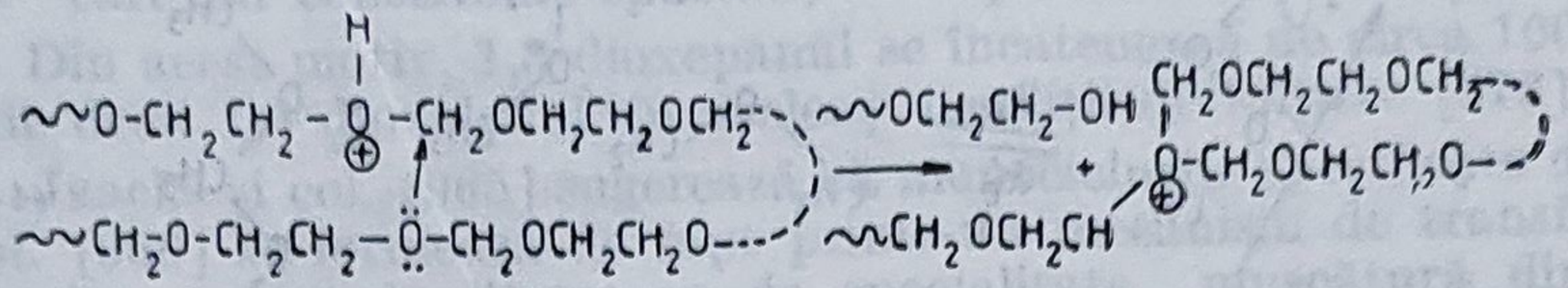
(4—642)

Jaacks şi col. [967, 968] au presupus că iniţierea — care decurge la început printr-un ion oxoniu secundar — implică două reacţii, una de protonare a monomerului:



(4—643)

şi alta cu un coeficient de viteză mai mare, în care se protonează lanţul de polimer :

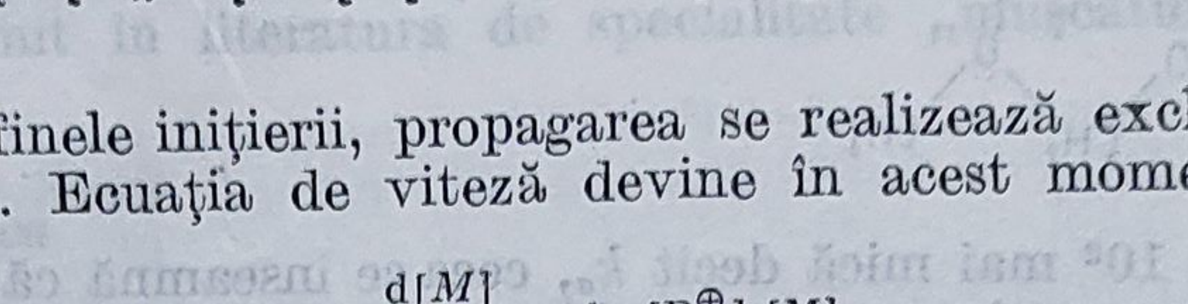


(4—644)

astfel încît, la finele iniţierii, propagarea se realizează exclusiv prin ioni oxoniu terţiari. Ecuaţia de viteză devine în acest moment :

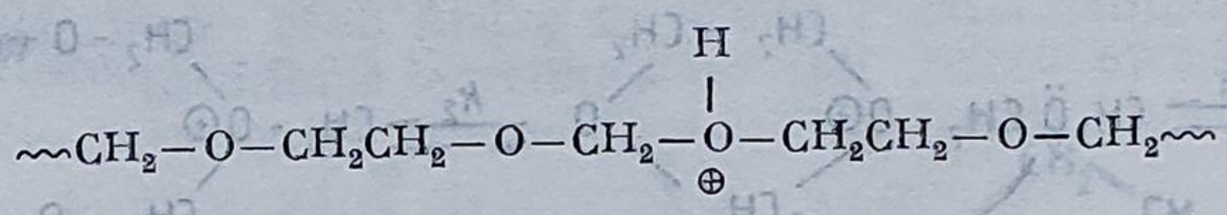
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p\,[P^{\oplus}]\,[M] \qquad (4-645)$$

unde $[P^{\oplus}]$ reprezintă concentraţia ionilor oxoniu terţiari, iar k_p are valoarea citată în tabela 94. Reluînd ideea lui Lyudvig şi col. [963], privind ionii oxoniu terţiari, Jaacks şi col. [969, 970] propun patru specii de cationi potenţiali iniţiatori ai 1,3 dioxolanului :



ioni carboxoniu

ion oxoniu terţiar

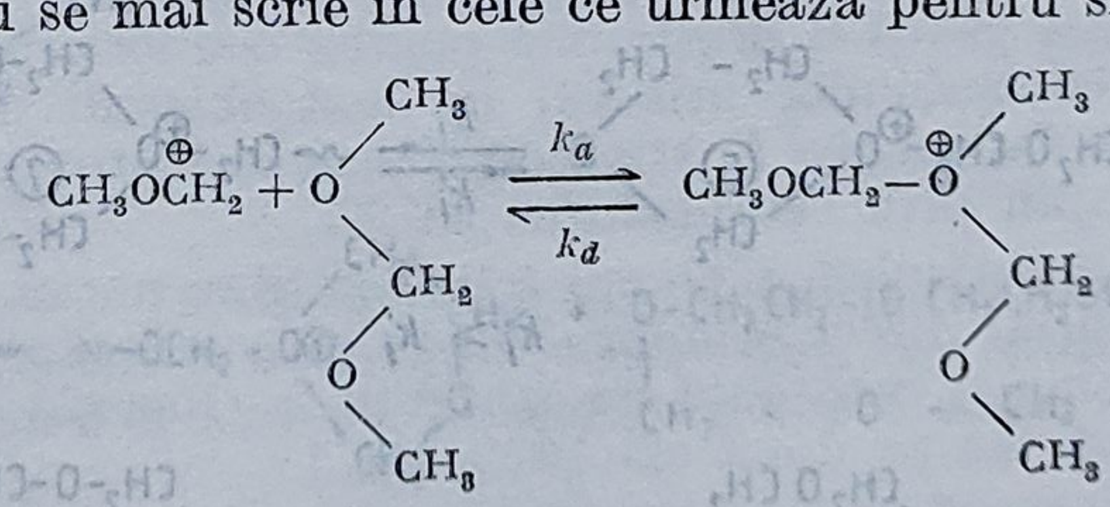


(4—646)

ion oxoniu secundar

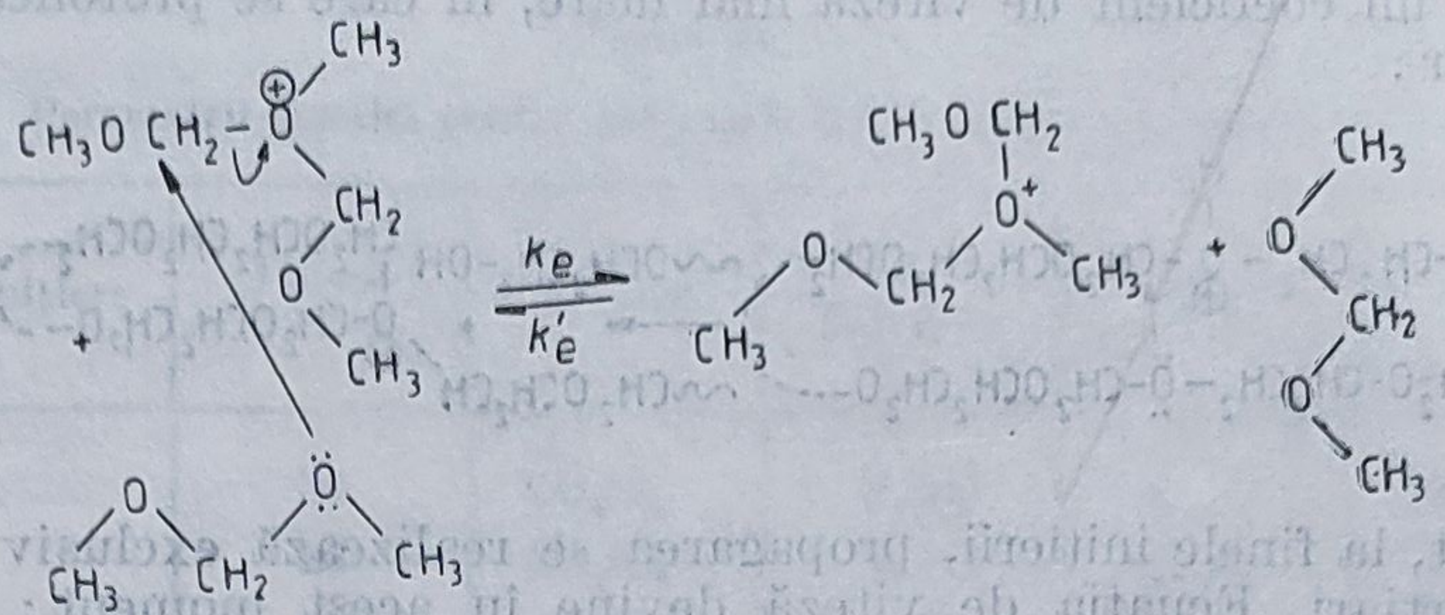
Deoarece polimerul conţine circa 0,95 moli grupe etoxi finale per mol de iniţiator ($HClO_4$), autorii consideră drept cea mai probabilă propagare aceea prin ionii terţiari de oxoniu. Ionii carboxoniu prezentaţi mai sus au o probabilitate mică de iniţiere şi din motivele specificate în cap. 4—1.

Pentru a determina natura speciei active la poliadiţia acetalilor, Penczek şi col. [971—973] au studiat echilibrul reacţiei model (contraionul $SbF_5Cl^{\ominus}$ nu se mai scrie în cele ce urmează pentru simplificare) :



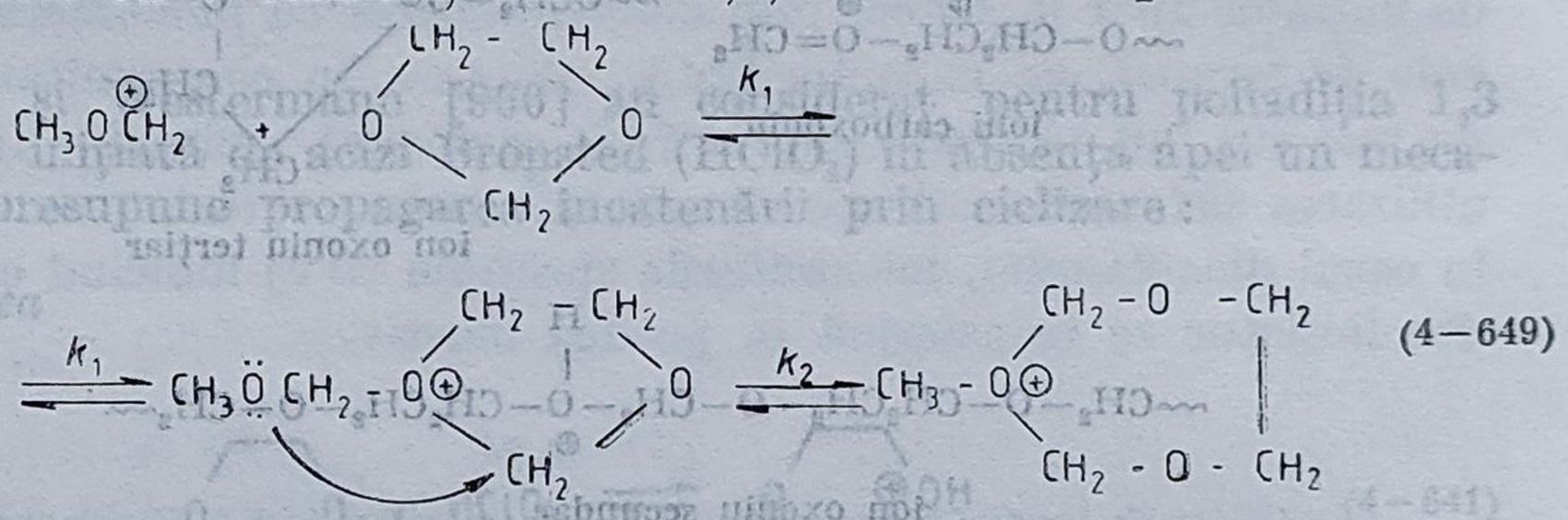
(4—647)

care reprezintă interconversia ionilor carboxoniu şi oxoniu, determinînd o constantă de echilibru $k_a = 3 \times 10^3$ mol/L (—70°, în SO_2). Constanta de viteză pentru reacţia de schimb (de propagare sau transfer în cazul poliadiţiei), k_e,



(4—648)

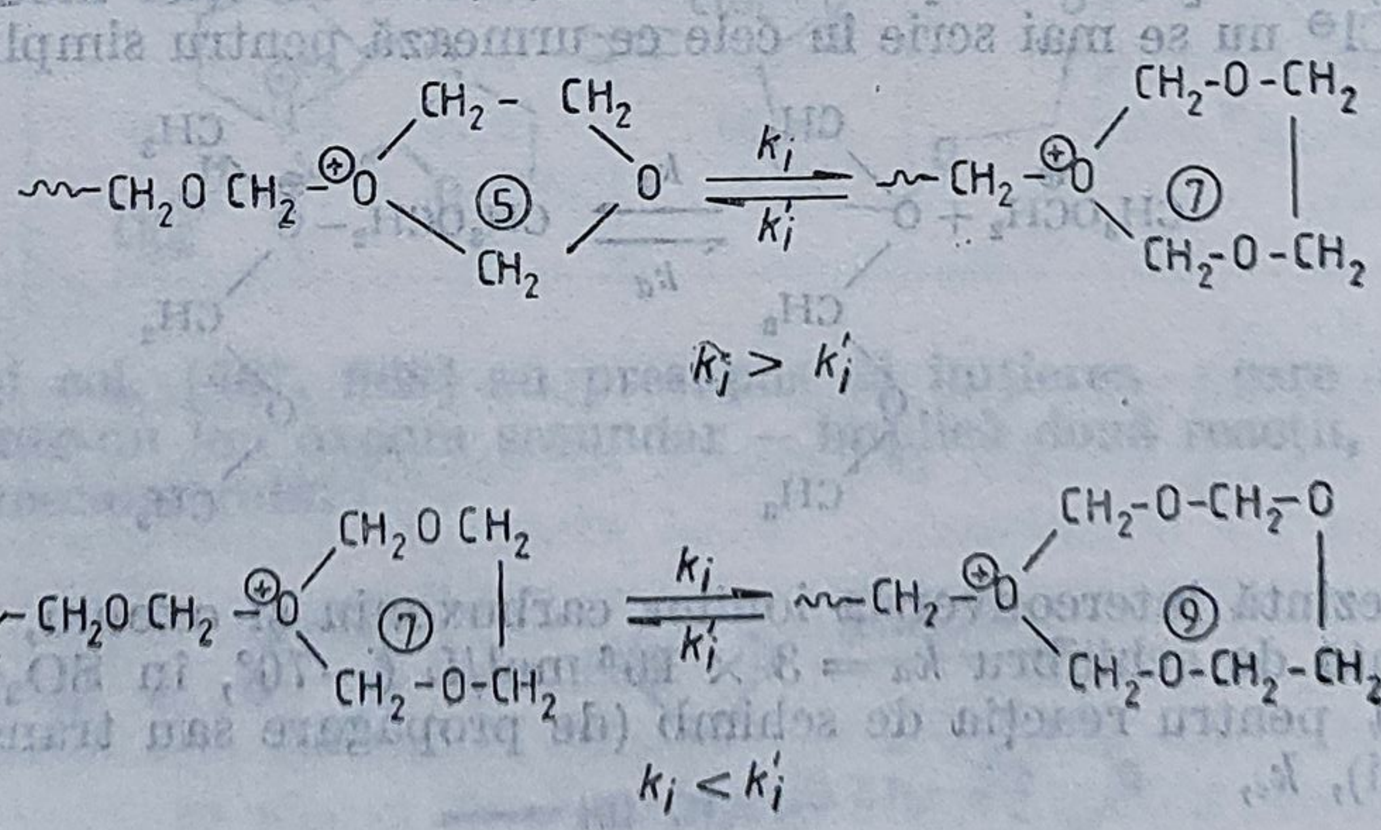
este numai de 10^2 mai mică decît k_a, ceea ce înseamnă că pentru fiecare 100 molecule ce reacționează prin schimb (ec. (4—648)) doar 3 se asociază direct (ec. (4—647)) în condițiile utilizate de autori, i.e. [ioni] = $=10^{-7}$mol/L și [acetal]=1 mol/L. Acest model simplu nu explică valorile cinetice înregistrate la poliadiția 1,3 dioxolanului [952, 974—976], deoarece apare contradicția $k_e \gg k_{ap}$ (constanta aparentă de propagare) : $k_a = 2 \times 10^6$ L/mol · s, $k_e = 1{,}9 \times 10^4$ L/mol · s și $k_{ap} = 10^2$ L/mol · s. Penczek și col. explică pe baza datelor ^{1}H și ^{13}C-RMN această aparentă discrepanță admițînd transformarea ionului tensionat de dioxepaniu într-un cation stabil cu 7 termeni, 3 metil-1,3,5-trioxaciclohaptaniu :



(4—649)

Constanta de echilibru, k_2, are o valoare de $3 \cdot 10^2$ L/mol · s, motivînd astfel diferențele menționate mai sus.

Studiind comparativ poliadiția 1,3 dioxolanului (4—650) și a 1,3 dioxepanului (4—651), Penczek și col. [973] au arătat că în cazul acetalilor superiori echilibrul de izomerizare a cationului cu lărgirea ciclului este deplasat spre stînga datorită introducerii unor tensiuni suplimentare :



(4-650)

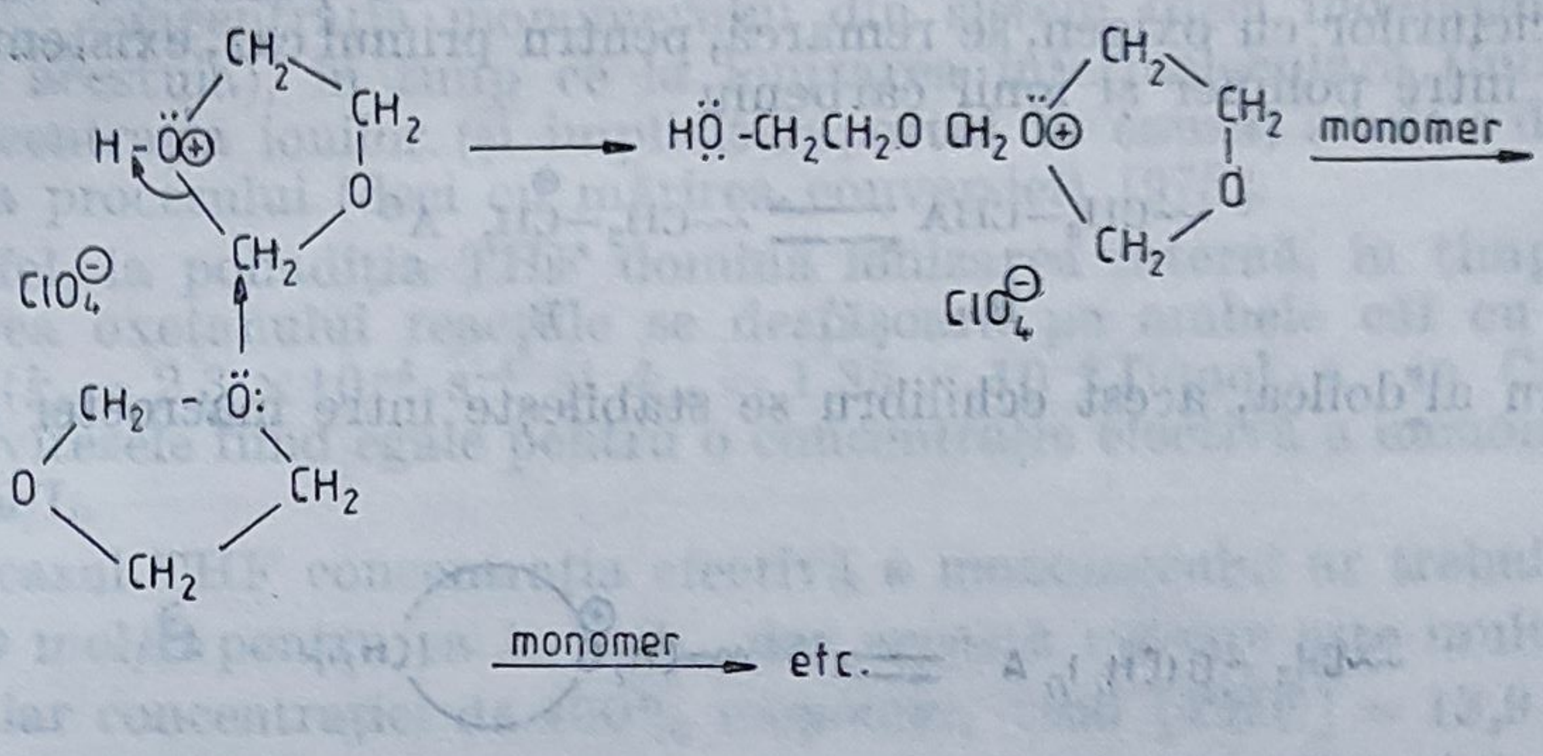
(4—651)

Analiza cinetică a încatenării celor doi monomeri a indicat că ionii oxoniu izomerizaţi (4—650) pot fi trataţi drept specii cinetice „dormitante" care nu constribuie substanţial la procesul de creştere.

Din acest motiv, 1,3 dioxepanul se încatenează de circa 100 ori mai repede decît 1,3 dioxolanul, în aceleaşi condiţii de iniţiere [976].

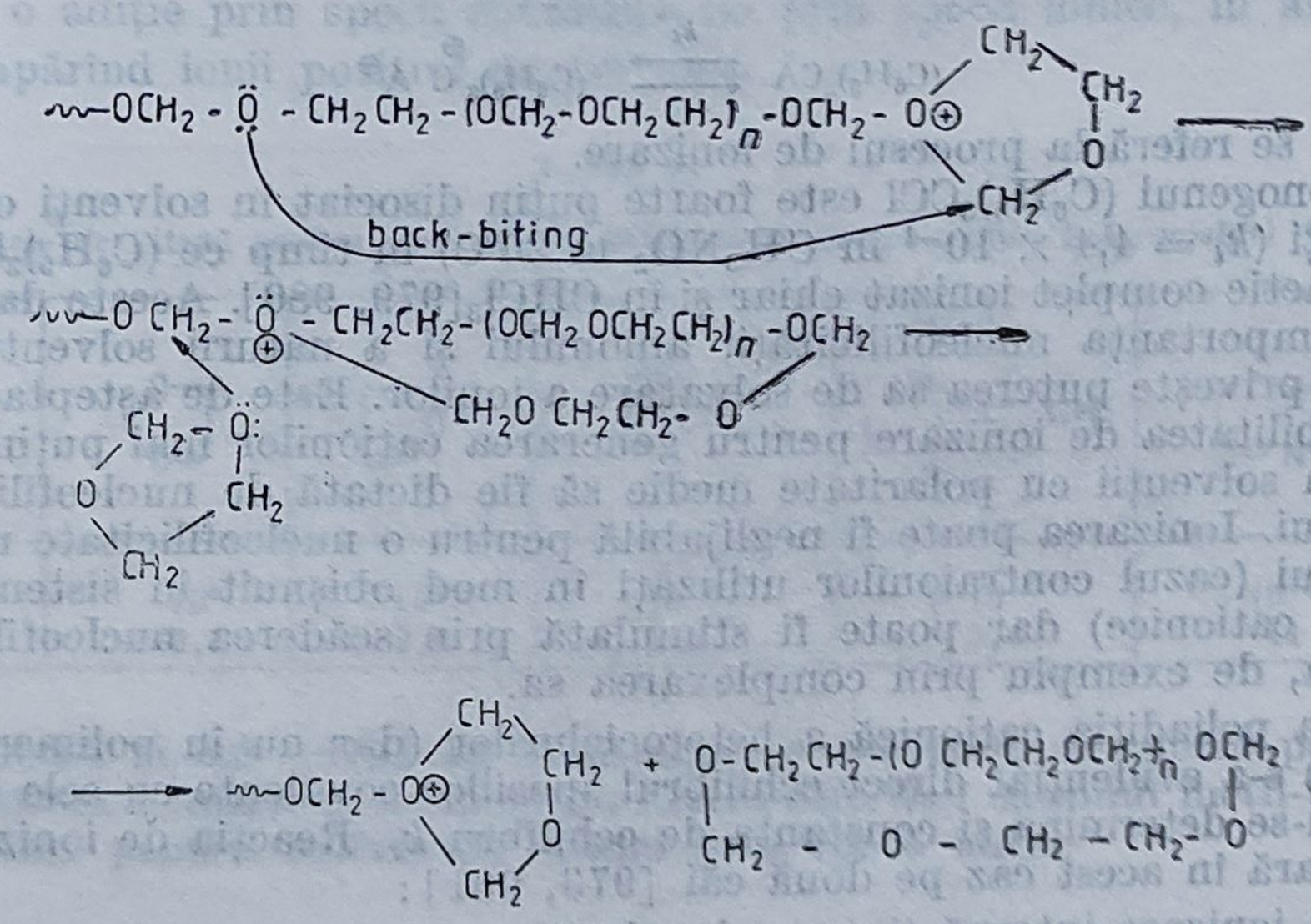
Jaacks şi col. [965] sugerează că monociclurile specificate de Plesch şi col. [966] se formează de fapt printr-un mecanism de transfer intramolecular, numit în literatura de specialitate „muşcătură din spate" (back-biting) :

Propagarea



(4—652)

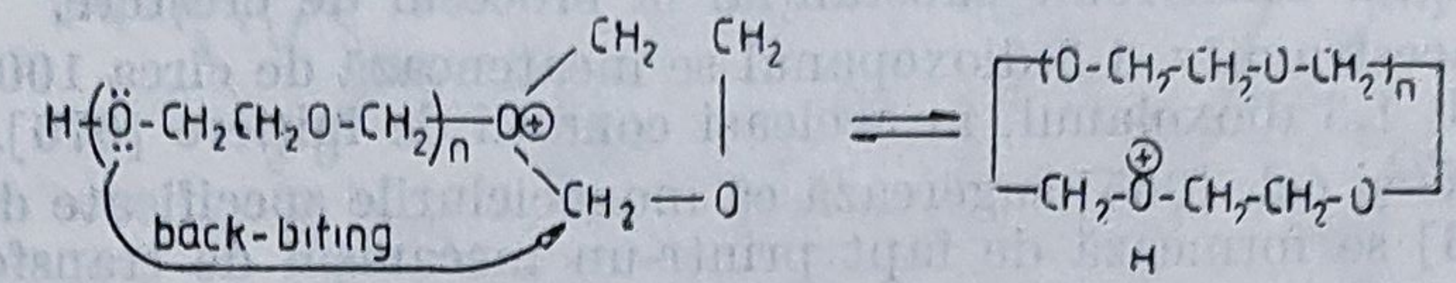
Transfer



(4—653)

Asemenea reacţii de transfer pot implica şi grupele finale hidroxilice, cînd se formează cicluri cu ioni oxoniu secundari ce se dezactivează generînd ciclo-oligomeri [977, 978]. Astfel, natura iniţiatorului determină şi reacţiile de transfer [978]. Spre exemplu, utilizarea acizilor Brön-

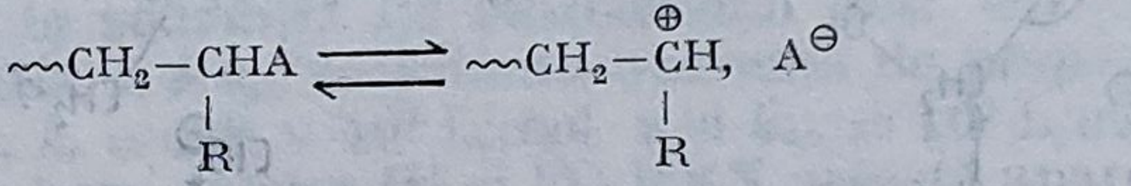
sted ($HClO_4$, CF_3SO_3H) conduce la grupe finale —OH și la macrocicluri prin intermediul acestora :



(4—654)

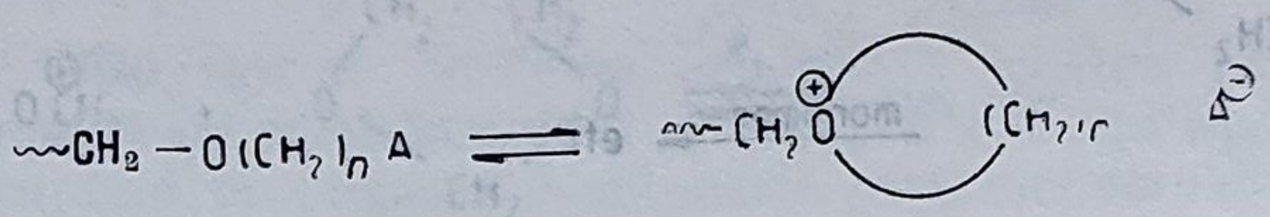
în timp ce poliadiția inițiată de $CF_3SO_3CH_3$ produce macromolecule lineare cu grupe finale $CH_3O\sim$ care participă doar la reacțiile de transfer prezentate în (4—653).

Comparînd polimerizarea cationică vinilică cu poliadiția cationică a heterociclurilor cu oxigen, se remarcă, pentru primul caz, existența unui echilibru între polimer și ionii carbeniu



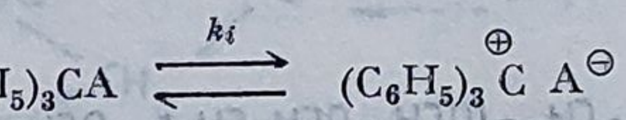
(4—655)

iar pentru al doilea, acest echilibru se stabilește între macroeter și ionii oxoniu :



(4—656)

Pentru polimerizarea vinilică nu există date experimentale care să confirme relația (4—655), dar se cunoaște echilibrul



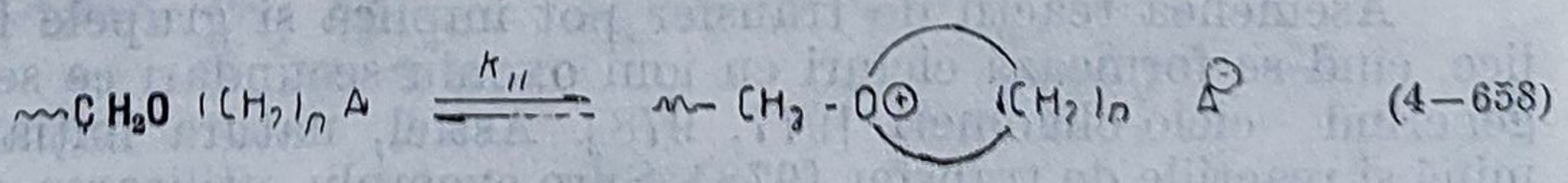
(4—657)

unde k_i se referă la procesul de ionizare.

Ionogenul $(C_6H_5)_3CCl$ este foarte puțin disociat în solvenți organici obișnuiți ($k_i = 4{,}4 \times 10^{-4}$ în CH_3NO_2 la 20°C) în timp ce $(C_6H_5)_3COClO_3$ este practic complet ionizat chiar și în $CHCl_3$[979, 980]. Aceste date probează importanța nucleofilicității anionului și a naturii solventului în ceea ce privește puterea sa de solvatare a ionilor. Este de așteptat astfel ca posibilitatea de ionizare pentru generarea cationilor mai puțin stabilizați în solvenții cu polaritate medie să fie dictată de nucleofilicitatea anionului. Ionizarea poate fi neglijabilă pentru o nucleofilicitate medie a anionului (cazul contraionilor utilizați în mod obișnuit în sistemele de inițiere cationice) dar poate fi stimulată prin scăderea nucleofilicității acestuia, de exemplu prin complexarea sa.

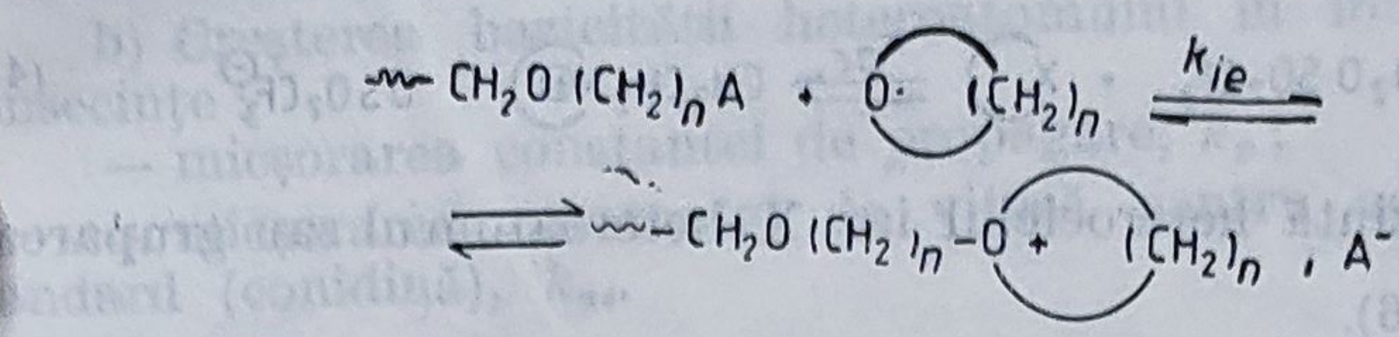
La poliadiția cationică a heterociclurilor (dar nu în polimerizarea vinilică) s-a evidențiat direct echilibrul speciilor covalente cu cele ionice, putîndu-se determina și constanta de echilibru k_i. Reacția de ionizare se desfășoară în acest caz pe două căi [973, 981] :

a) ionizare internă (intramoleculară)



(4—658)

b) ionizare externă (intermoleculară)



(4—659)

Contribuția fiecărui mecanism, ce operează în mod concurent, poate fi estimată pe baza dependenței de conversie a raportului ion/ester. Pentru reacția intramoleculară (unimoleculară) acest raport trebuie să fie independent de concentrația monomerului din sistem (deci independent de conversia acestuia), în timp ce la ionizarea intermoleculară (bimoleculară) concentrația ionilor (și implicit raportul în cauză) scade o dată cu avansarea procesului (deci cu mărirea conversiei) [973].

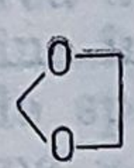
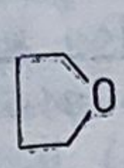
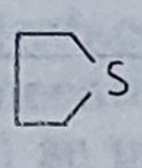
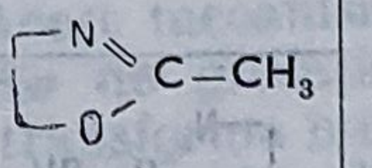
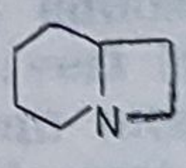
Astfel, la poliadiția THF domină ionizarea internă, în timp ce la încatenarea oxetanului reacțiile se desfășoară pe ambele căi cu viteze similare ($k_{ii} = 2{,}3 \times 10^{-4}$ s^{-1} și $k_{ie} = 1{,}35 \times 10^{-4}$ L/mol · s, în CH_3NO_2 la 20°C), vitezele fiind egale pentru o concentrație efectivă a monomerului de 1,7 mol/L.

În cazul THF concentrația efectivă a monomerului ar trebui să fie peste 100 mol/L pentru ca $k_{ii} = k_{ie}$, dar această valoare este mult superioară chiar concentrației de 100 % monomer, cînd [THF] = 13,9 mol/L.

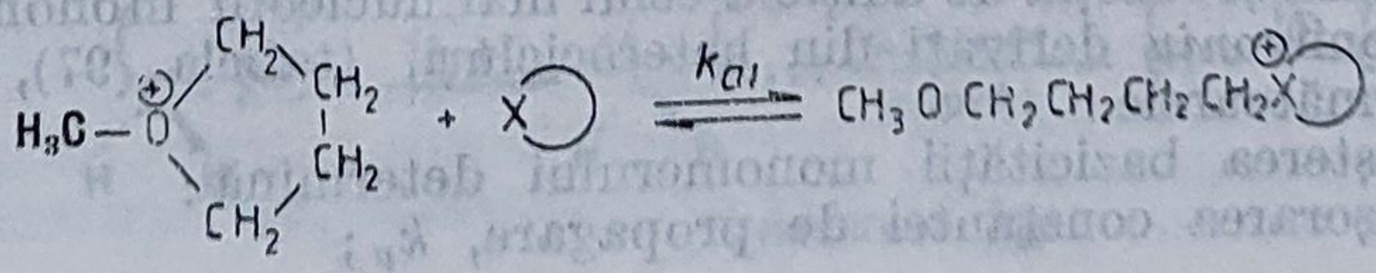
Constantele de propagare la poliadiția heterociclurilor sînt dependente de bazicitatea acestora (tabela 95) iar propagarea ca atare presupune fie o adiție prin specii covalente fie prin specii ionice, în ambele procese apărînd ionii pozitivi de tip *oniu*.

Tabela 95

Constantele de viteză pentru procesul de adiție și bazicitatea unor heterocicluri [973]

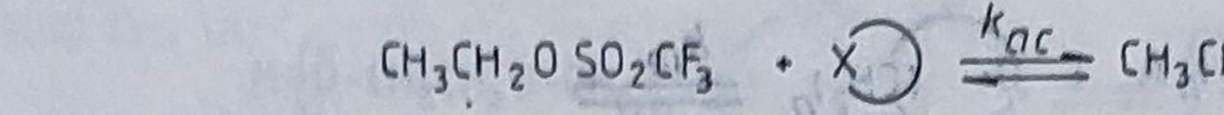
Monomerul					
k_p L/mol·s	10^4	10^{-2}	10^{-8}	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-8}$
pK_a	−6,5	−2,0	1,2	3,4	11

Penczek și col. [973] au determinat constantele de viteză pentru reacția heterociclurilor la două specii active diferite : cationul metil-tetrahidrofuraniu pentru modelarea adiției prin specii ionice



(4—660)

și trifluormetil sulfonatul de etil drept specie model pentru adiția covalentă :

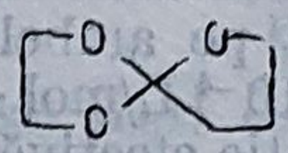
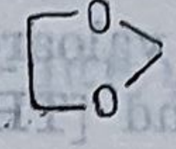
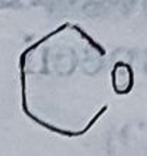
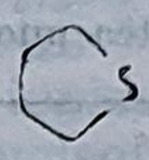
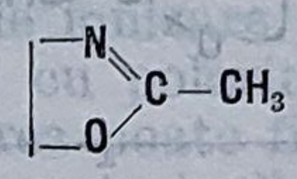
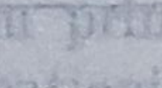


(4—661)

unde ⟨X⟩ reprezintă heterociclul iar X heteroatomul sau gruparea ce-l conține (tabela 96).

Tabela 96

Constantele de viteză pentru adiția heterociclurilor la speciile active model în nitrobenzen la 35°C [973]

Monomerul	k_{ai} L/mol · s	k_{ac} L/mol · s	pK_a
	$4{,}5\times10^{-3}$	4×10^{-5}	−7,3
	10^{-4}	6×10^{-5}	−6,5
	4×10^{-2}	2×10^{-4}	−2,0
	20	$4{,}4\times10^{-2}$	1,2
	120	4×10^{-1}	3,4
	500	170	11

Urmărind și reacția de adiție a celui mai nucleofil monomer — conidina — la ionii *oniu* derivați din heterocicluri, (tabela 97), autorii au observat următoarele :

a) Creșterea bazicității monomerului determină :

— micșorarea constantei de propagare, k_p ;

— mărirea constantei de viteză pentru adiția la ionul *oniu* standard (metil-THF), k_a ;

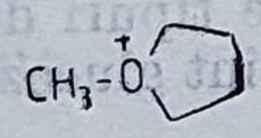
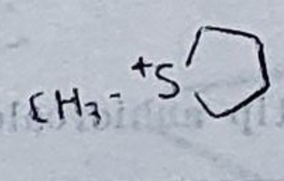
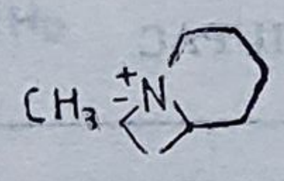
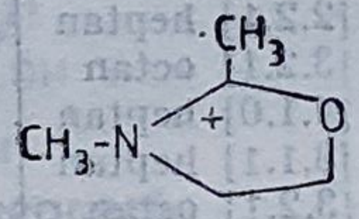
b) Creșterea bazicității heteroatomului în ionul *oniu* are drept consecințe :

— micșorarea constantei de propagare, k_p ;

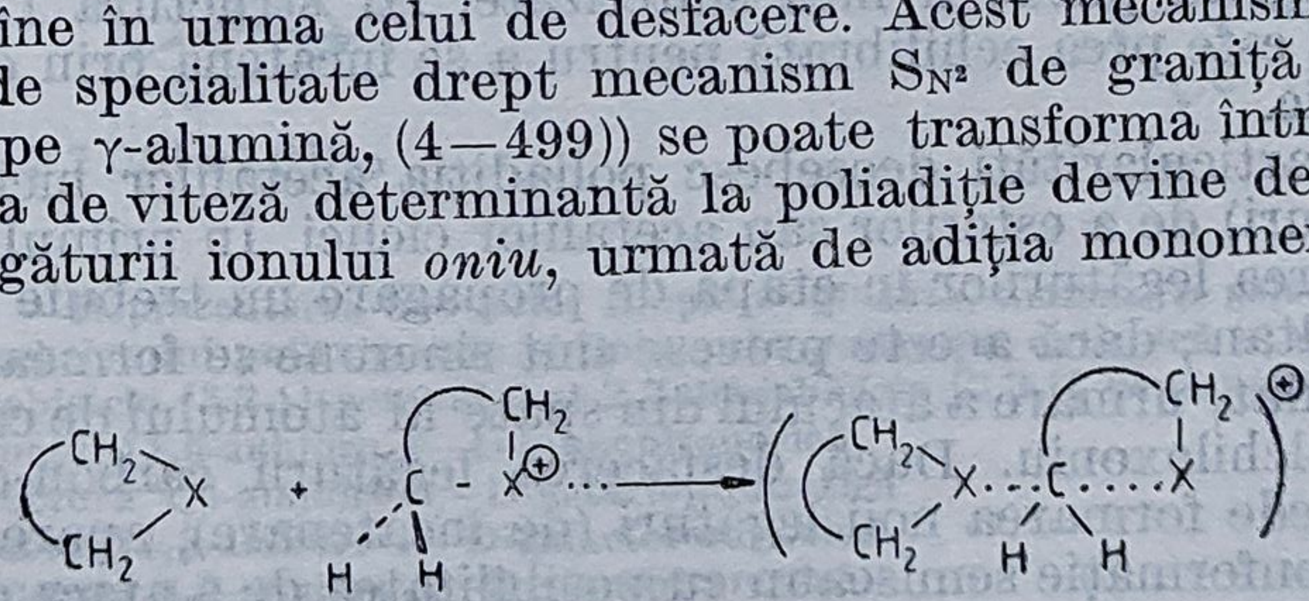
— micșorarea constantei de viteză pentru adiția la monomerul standard (conidină), k_{as}.

Tabela 97

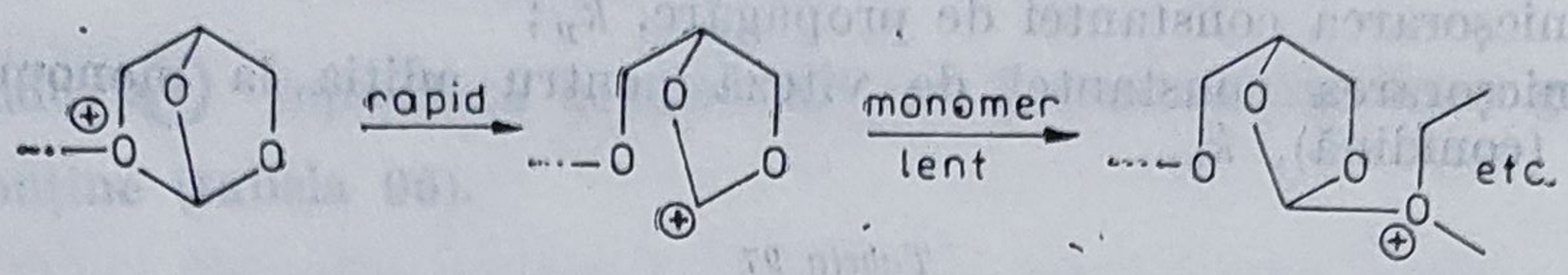
Constantele de viteză pentru adiția conidinei la diferiți heteroatomi din monomeri ciclici ($C_6H_5NO_2$, 30°C) [973]

Centrul activ	Contraionul	k_{as} L/mol·s
	$SbF_6^{\ominus}$	$5 \cdot 10^2$
	$CF_3SO_3^{\ominus}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	$CF_3SO_3^{\ominus}$	$7 \cdot 10^{-3}$
	$CF_3SO_3^{\ominus}$	$9 \cdot 10^{-2}$

Observațiile de mai sus arată cu claritate că la trecerea din starea de bază în starea de tranziție procesul de constituire a noii legături (încatenarea) rămîne în urma celui de desfacere. Acest mecanism, cunoscut în literatura de specialitate drept mecanism S_N^2 de graniță (vezi și poliadiția PO pe γ-alumină, (4—499)) se poate transforma într-un mecanism S_N^1 (treapta de viteză determinantă la poliadiție devine desfacerea moleculară a legăturii ionului *oniu*, urmată de adiția monomerului) :



Mecanismul S_{N^2}' poate de asemenea trece într-un mecanism A_{C^2}, cu stabilizarea speciilor active. Asemenea ioni carbeniu stabilizaţi constituie speciile crescătoare la poliadiţia ortoesterilor :



(4—663)

Astfel toate mecanismele de bază ale hidrolizei [982] se regăsesc în cele de propagare la poliadiţia heterociclurilor.

Poliadiţia acetalilor biciclici permite obţinerea unor polizaharide în stare pură, cu corespondenţi în natură sau cu structuri total inedite, neîntîlnite în lumea vie.

Tabela 98 şi fig. 81 exemplifică şapte tipuri de monomeri acetalici biciclici, derivaţi ai hexozelor simple, cum sînt glucoza, manoza sau galactoza [983].

Tabela 98

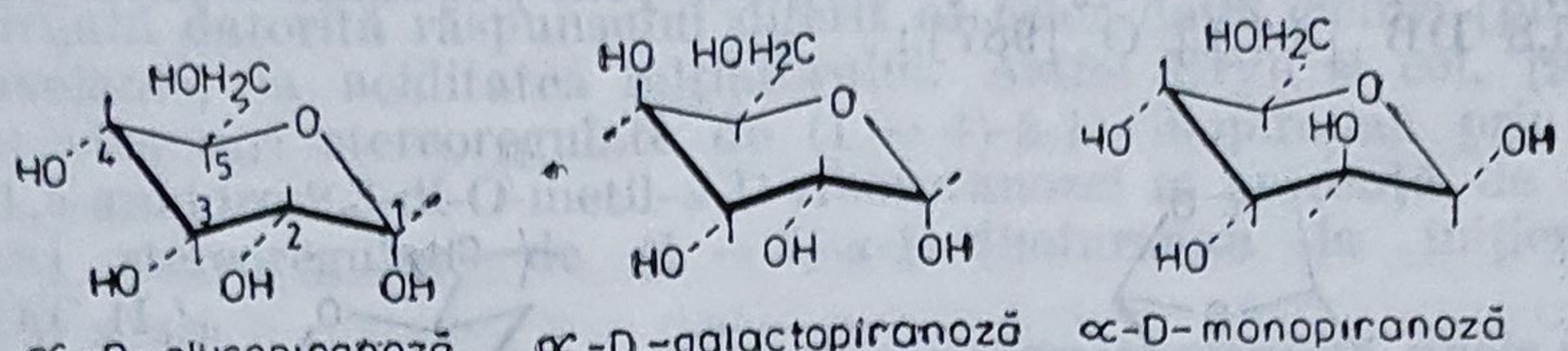
Sisteme de cicluri acetalice de tip anhidroaldozic

Nr. crt.	Tipul monomerului	Denumirea IUPAC	Simbol
1.	1,2 anhidroaldofuranoza	2,6 dioxabiciclo [3.1.0] hexan	2,6 DB[3.1.0] Hx
2.	1,3 anhidroaldofuranoza	2,5 dioxabiciclo [2.1.1] hexan	2,5 DB[2.1.1] Hx
3.	1,5 anhidroaldofuranoza	2,7 dioxabiciclo [2.2.1] heptan	2,7 DB [2.2.1] Hp
4.	1,6 anhidroaldofuranoza	2,8 dioxabiciclo [3.2.1] octan	2,8 DB[3.2.1] O
5.	1,2 anhidroaldopiranoza	2,7 dioxabiciclo [4.1.0] heptan	2,7 DB [4.1.0] Hp
6.	1,3 anhidroaldopiranoza	2,6 dioxabiciclo [3.1.1] heptan	2,6 DB [3.1.1.] Hp
7.	1,6 anhidroaldopiranoza	6,8 dioxabiciclo [3.2.1] octan	6,8 DB [3.2.1] O

Două din aceste clase de derivaţi, i.e. 1,2 anhidro- şi 1,3 anhidroaldofuranoza, nu au putut fi încă sintetizate, iar structura 1,6 anhidroaldofuranozică este prea echilibrată pentru a se încatena prin deschiderea ciclului acetalic.

Cîteva particularităţi deosebesc poliadiţia acetalilor biciclici (celelalte patru tipuri) de a esterilor sau acetalilor ciclici. În primul rînd, scindarea şi refacerea legăturilor în etapa de propagare nu trebuie să aibă loc neapărat simultan ; dacă aceste procese sînt sincrone se formează un polimer stereoregulat, urmare a atacului din spate al atomului de carbon C—1 din ionul trialchiloxoniu. Dacă desfacerea legăturii carbon-oxigen din monomer precede formarea noii legături (de încatenare), apare un carbocation într-o conformaţie semiscaun cu posibilitatea de a ataca din ambele părţi, dînd naştere astfel la un amestec de configuraţii în ceea ce priveşte atomul C—1. Carbocationul acetalic, stabilizat de către electronii „*p*" ai atomului de oxigen, rămas în cel de-al doilea ciclu, poate astfel participa la reacţie, spre deosebire de eterii monociclici, de ex. THF, în care propagarea implică doar ionii oxoniu. Experimental nici în cazul acetalilor biciclici nu există date certe care să evidenţieze prezenţa macroionilor carbeniu în procesul poliadiţiei [984].

O a doua particularitate structurală importantă constă în faptul că atomul de oxigen al ionului oxoniu este legat de doi atomi de carbon diferiți, i.e. unul (C—1) legat de un simplu atom de oxigen și un altul



α-D-glucopiranoză α-D-galactopiranoză α-D-monopiranoză

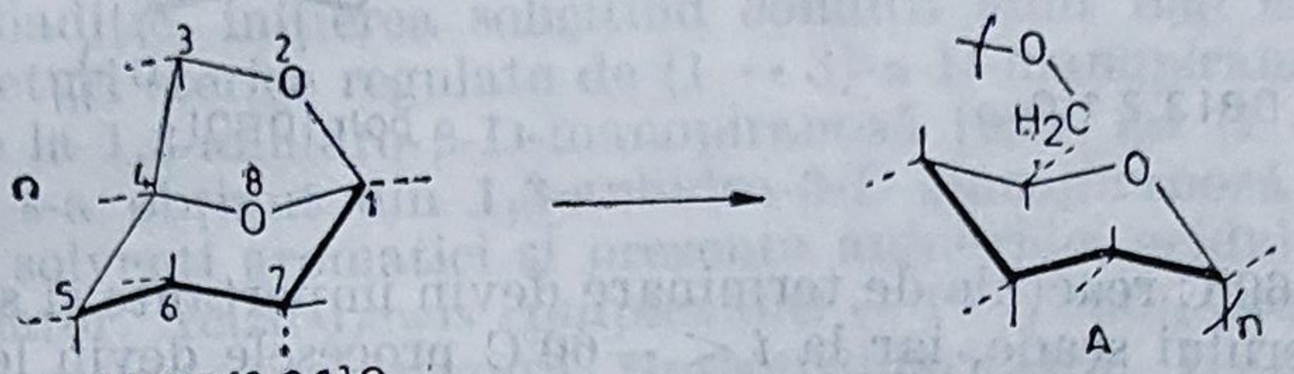
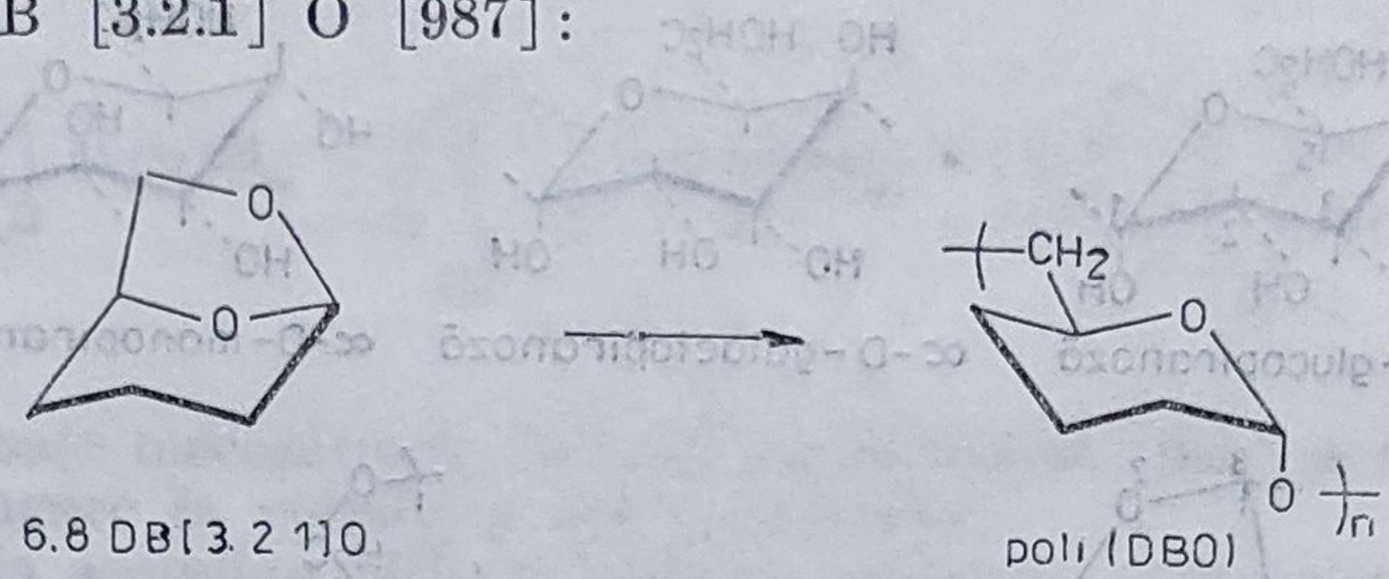


Fig. 81. — Reprezentarea hexozelor simple — glucoza, manoza și galactoza — — și a scheletului polizaharidic obținut prin poliadiția cationică a acetalilor 2,8-dioxabiciclo [3.2.1] octanului și 2,7-dioxabiciclo [2.2.1] heptanului :
A — structură 1,6-anhidro-α—D-manopiranozică
B — structură 1,4-anhidro-α—D-galactopiranozică
C — structură 1,5-anhidro-α—D-galactofuranozică
D — structură 1,2-anhidro-α—D-glucopiranozică.

legat de doi atomi de oxigen. Deficiența electronică ce caracterizează întotdeauna atomul C—1 conduce la încatenare cap-coadă, rezultînd un polimer cu legături acetalice hidrolizabile în totalitate. Cu excepția monomerilor de tipul 1,5 anhidroglucofuranozici, în toate celelalte cazuri cataliza acidă determină deschiderea unui simplu ciclu (vezi fig. 82).

Cea mai studiată a fost poliadiția 1,6-anhidroglucopiranozelor în prezența acizilor Lewis [985—987]. Polizaharide cu stereoregularitate înaintată și mase moleculare înalte s-au obținut în CH_2Cl_2 sau $C_6H_5-CH_3$ la $-60°C$ în prezența PF_5 drept inițiator prin poliadiția monomerilor din clasa 6,8 DB [3.2.1] O [987]:



(4—664)

La $t > -60°C$ reacțiile de terminare devin importante și stereoregularitatea polimerului scade, iar la $t < -60°C$ procesele devin lente, încetînd practic la $-90°C$. Propagarea este mult accelerată de interacțiile substituenților 1,3-axiali și ar fi de așteptat ca 1,6-anhidro-β-D-glucopiranoza, cu toți substituenții axiali, să fie cel mai activ derivat, iar monomerii de tip galactozic sau manozic, care au cîte un substituent ecuatorial, să fie mai puțin reactivi. Din rapoartele de reactivitate la copoliadiție și valorile maselor moleculare la homopoliadiția în aceleași condiții s-a stabilit însă următoarea ordine de activitate : mano > gluco > galacto > alo > altro, care poate fi explicată prin schimbările conformaționale ce au loc în timpul procesului de încatenare [986, 987]. Astfel monomerul aflat într-o conformație scaun ($^1C_4$) adoptă de regulă o structură tip baie la convertirea în ion oxoniu și revine la conformația scaun inversată ($^4C_1$) prin încatenare. Diferitele interacțiuni eclipsate dintre substituenții vicinali ca și alte interacțiuni dipol-dipol influențează reactivitatea monomerilor.

Poliadiția 1,6-anhidro-β-B-mano, gluco- și respectiv galacto-piranozei perbenzilate conduce la polimeri cu grad de poliadiție 2—3 000, 1 000 și respectiv 400. Debenzilarea cu sodiu metalic în amoniac lichid determină o ușoară degradare a lanțurilor prin afectarea (desfacerea) unor legături acetalice. Unii din polimerii obținuți au însă o structură regulată similară unor polizaharide naturale. Astfel, glucanul /denumirea IUPAC a poli(6,8-DB [3.2.1]O(este poli (tetrahidropiran-2,6-diil-oximetilena)/, este cu totul comparabil cu dextranul microbial comercializat sub denumirea de Dextran-40 (Pharmacia Suedia) iar mananul are structura identică cu polizaharida produsă de o ciupercă de piele (dermatofită) denumită *Trycophytum rubrum*. Galactanul nu este cunoscut în natură. Structura acestor trei polimeri este identică, cu excepția configurației C—2 și C—4 (vezi fig. 81). Așezarea diferită a grupelor hidroxilice la acești doi atomi de carbon determină comportări total deosebite față de solvenți : dextranul este solubil în apă, mananul formează soluții doar în amestecul DMSO/ /H_2O, iar galactanul este practic insolubil în toți solvenții celulozei.

Poliadiția acetalilor biciclici din clasa 1,5-glucofuranozei decurge cu ușurință dar de regulă nu se formează un polimer stereoregulat datorită încatenării prin deschiderea nepreferențială a celor două cicluri. Micheel și col. [987, 988], respectiv Schuerch și col. [983], au obținut prin poliadiția 1,5-anhidroglucofuranozelor (sau 1,4-anhidroglucopiranozelor),

de ex. derivaţi ai 1,4-anhidro-α-L-arabinopiramidozei şi 1,4-anhidro-β-D-galactopiranozei, în prezenţa acizilor Lewis, catene macromoleculare cu cicluri piranozice şi furanozice. Poliadiţia unor anhidropentoze poate fi însă dirijată datorită răspunsului diferit al celor două cicluri (piranic şi 1,3-dioxolanic) la aciditatea iniţiatorului. Astfel Uryu şi col. [989] au obţinut structuri stereoregulate de (1 → 4)-β-D-ribopiranan prin poliadiţia 1,5-anhidro-2,3-di-O-metil-α-D-ribofuranozei în prezenţă de PF_5 şi structuri stereoregulate de (1 → 5)-α-D-ribofuranan la iniţierea cu $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Monomerii din seria 1,3 anhidroglucopiranozei prezintă unele dificultăţi la poliadiţie, iniţierea solicitînd condiţii mult mai acide.

Structuri sterice regulate de (1 → 3)-α-D-manopiranan s-au realizat plecînd de la 1,3-anhidro-β-D-manopiranoză [990] iar (1 → 3)-α-D-glucopirananul s-a obţinut din 1,3-anhidro-β-D-glucopiranoză [991, 992], la +20°C, în solvenţi aromatici şi prezenţa anhidridei acidului trifluoracetic drept iniţiator. Acizii Lewis complexanţi — PF_5, $SbCl_5$ sau BF_3 — şi temperaturile scăzute nu asigură stereoregularitatea. Este interesant de notat faptul că structura naturală de (1 → 3)-α-D-glucopiranan acţionează drept matrice pentru legarea de ţesutul miocardic a unor specii de *Streptococcus* în anumite infecţii ale inimii iar (1 → 3)-α-D-manopirananul natural parţial acetilat are activitate anti-tumorală şi anti-inflamatorie [983].

Poliadiţia 1,2 glucopiranozelor necesită aceleaşi condiţii ca şi în cazurile precedente [983, 993, 994].

Oligomerii (hexameri) stereoregulaţi de (1 → 2)-α-D-manopiranan şi (1 → 2)-β-D-glucopiranan s-au obţinut însă şi în cataliză bazică dar utilizarea iniţiatorului complex al lui Tsuruta (Zinc-metoxipropanolul, activ la deschiderea ciclurilor epoxidice, vezi tabela 74, nr. 1.8) a permis realizarea unor structuri stereoregulate de manan cu greutăţi moleculare înalte. Aceste ultime exemple ilustrează posibilitatea deschiderii ciclului acetalic şi în condiţii anionice.

B. *Poliadiţia ortospiroesterilor*

Interesul în poliadiţia *ortospiroesterilor* a apărut o dată cu descoperirea de către Bailey [29, 32] a faptului că densitatea polimerului obţinut este mai mică decît cea a monomerului supus încatenării. De regulă, în timpul polimerizării dublelor legături sau al policondensării, volumul sistemului de reacţie scade o dată cu avansarea procesului de formare a complexului macromolecular din motive lesne de înţeles:

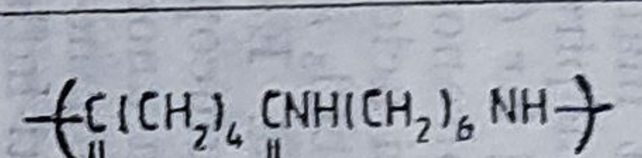
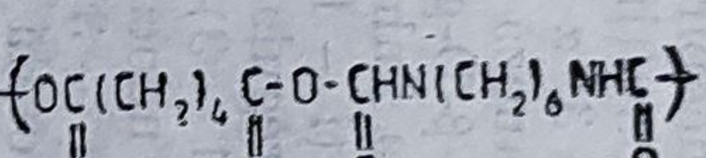
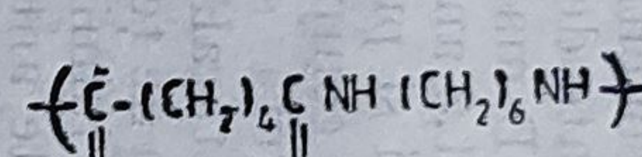
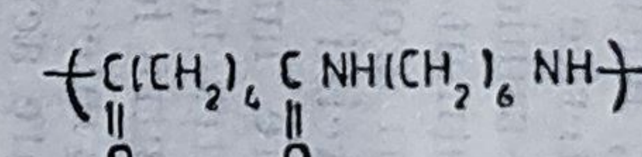
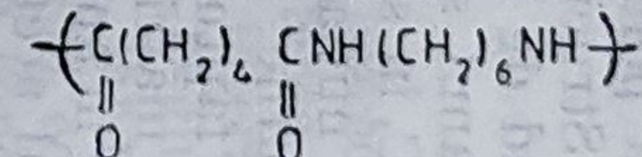
— *policondensarea* decurge cu eliminarea unei molecule mici, reducînd astfel volumul polimerului faţă de volumul total al monomerului, chiar dacă densitatea compusului macromolecular este uneori inferioară derivaţilor de plecare (tabela 99);

— prin *polimerizare*, distanţele van der Waals dintre moleculele monomerului sînt convertite în legături chimice (mai scurte, vezi fig. 3); de regulă se trece de la un monomer lichid la un polimer solid semicristalin, gradul de împachetare (deci cristalinitatea) avînd o contribuţie însemnată la variaţia volumului prin încatenare (vezi tabela 11), astfel încît întotdeauna $\Delta V < 0$;

— la *poliadiţia* ciclurilor, pe lîngă observaţiile din cazul precedent, care rămîn valabile în întregime, pentru fiecare legătură ce se schimbă de la distanţă van der Waals în covalenţă, o altă legătură îşi schimbă

Tabela 99

Reducerea volumului policondensatelor față de volumul monomerilor [32]

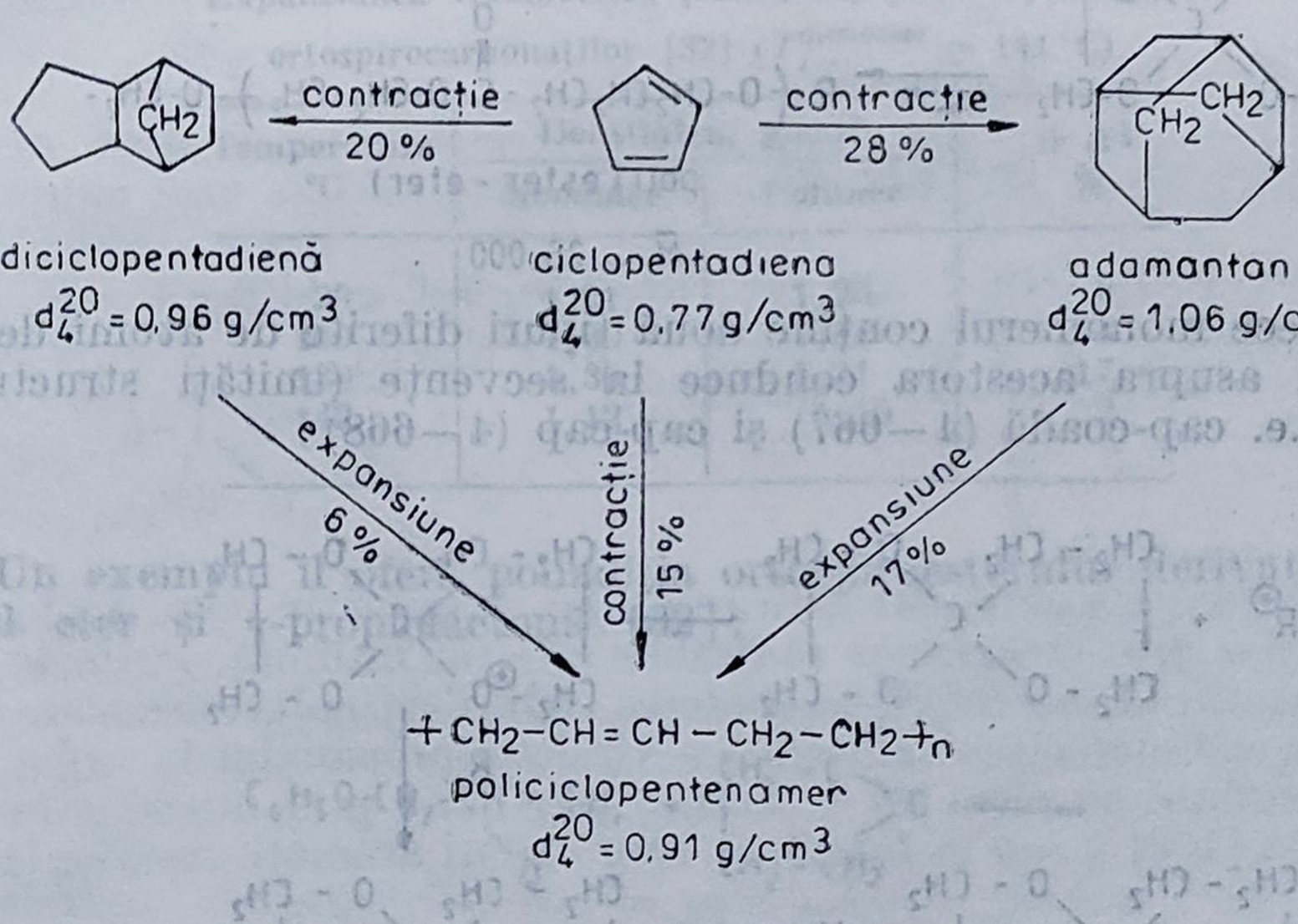
Monomerul A	d_4^{20} g/cm³	Monomerul B	d_4^{20} g/cm³	Derivat eliminat	Polimer	d_4^{20} g/cm³	Contracția volumului %
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	1,360	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	0,863	H_2O		1,14	22
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	1,360	$OCN(CH_2)_6NCO$	1,053	—		1,14	29 [a]
$H_3COOC(CH_2)_4COOCH_3$	1,063	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	0,863	CH_3OH		1,14	31
$H_9C_4OOC(CH_2)_4COOC_4H_9$	0,965	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	0,863	C_4H_9OH		1,14	53
$H_{17}C_8OO(CH_2)_4COOC_8H_{17}$	0,913	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	0,863	$C_8H_{17}OH$		1,14	66

a) poliadiție

lungimea de la cea covalentă la o distanță van der Waals apropiată (vezi ec. (4—90), astfel încît variația de volum este mult mai mică, rămînînd totuși negativă. De exemplu, prin analogie cu volumul molecular al etenei ar fi de așteptat ca la încatenarea oxidului de etenă să se producă o contracție a sistemului cu circa 42 %; în realitate volumul se reduce cu 23 %. Din tabela 11 se remarcă de altfel că prin poliadiție variațiile volumetrice (de scădere) sînt mult mai mici decît cele calculate la polimerizarea dublelor legături.

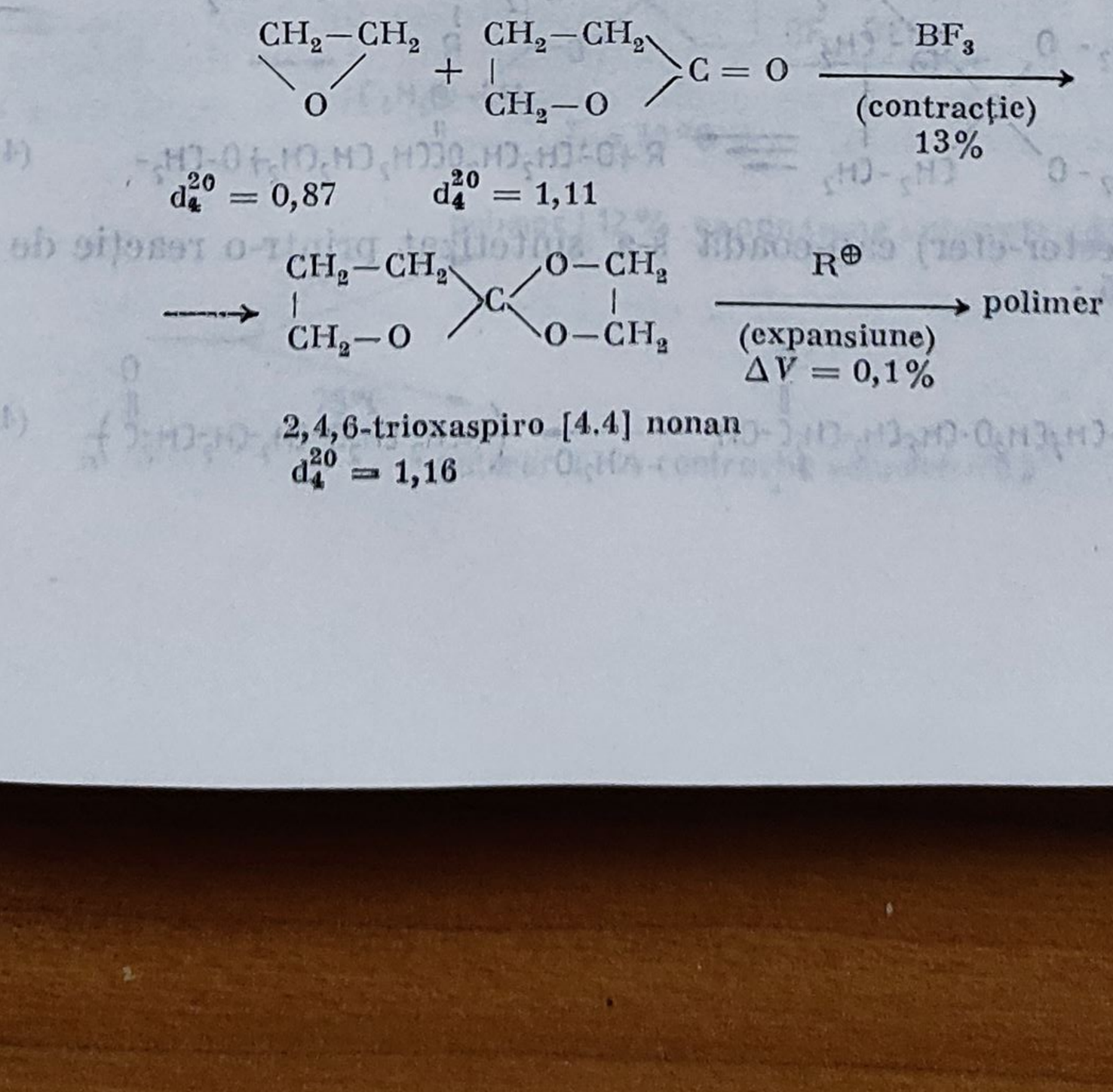
În cazul poliadiției monomerilor *biciclici*, pentru fiecare legătură ce trece de la o distanță van der Waals la una covalentă, cel puțin alte două legături se schimbă în sens invers, astfel încît volumul sistemului suferă o variație contrară celor de mai sus (policondensarea, polimerizarea sau poliadiția monociclurilor).

De exemplu, într-un proces ipotetic [32] ciclopentena trece în polipentenamer cu o contracție volumetrică de 15 % iar în dimerii săi saturați (diciclopentadiena și adamantanul) cu contracții de 20 % și respectiv 26 % (ec. 4—665)); la deschiderea ciclurilor condensate dimerice și încatenarea lor în aceeași structură polipentenamerică, se obține însă — prin înscrierea tuturor efectelor discutate anterior — o variație pozitivă a volumului (expansiune, $\Delta V > 0$):



(4—665)

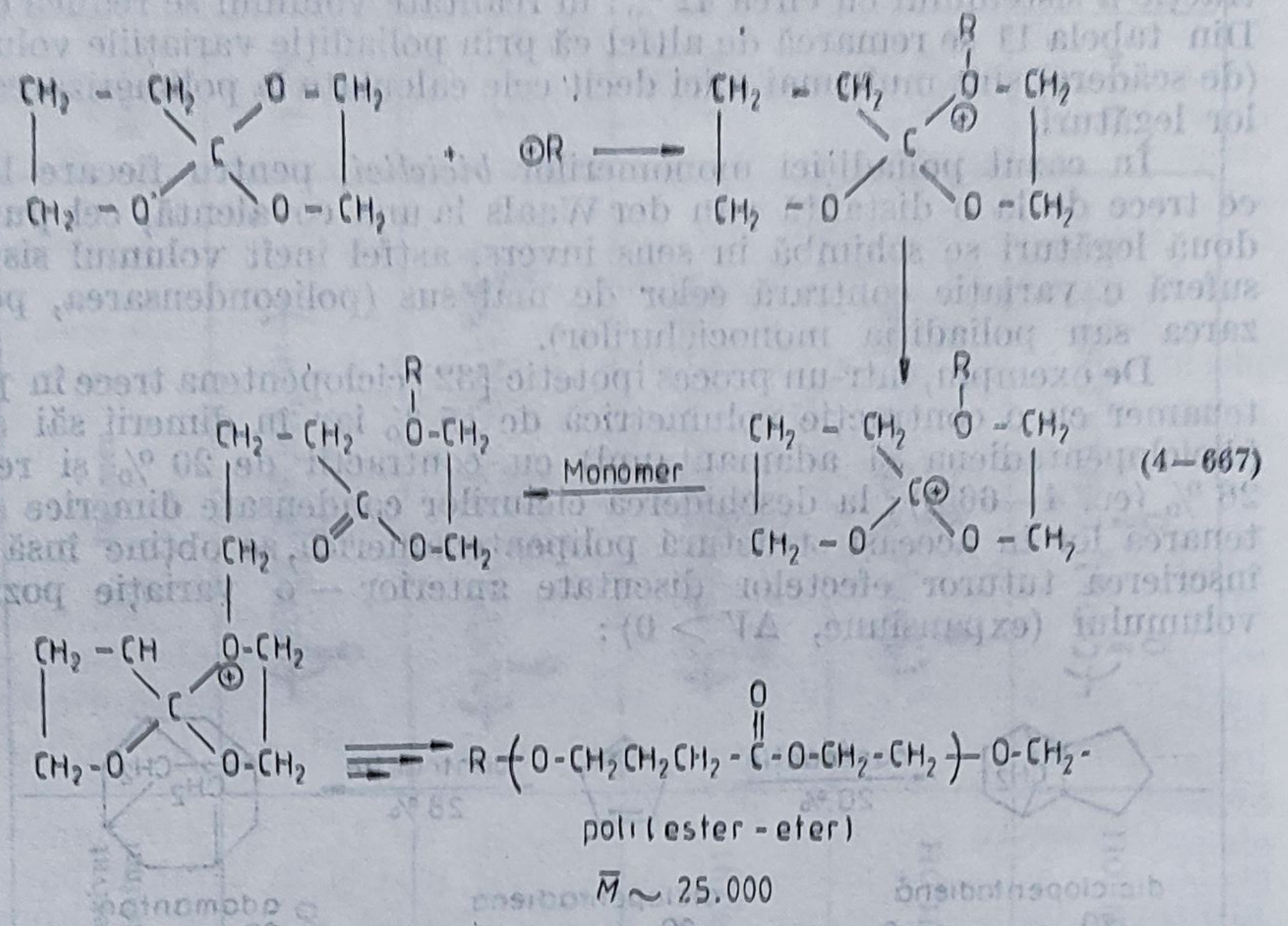
Spiroortoesterii sînt materiale cristaline, dense și se sintetizează prin adiția oxidului de etenă la lactone [995, 996]:



(4—666)

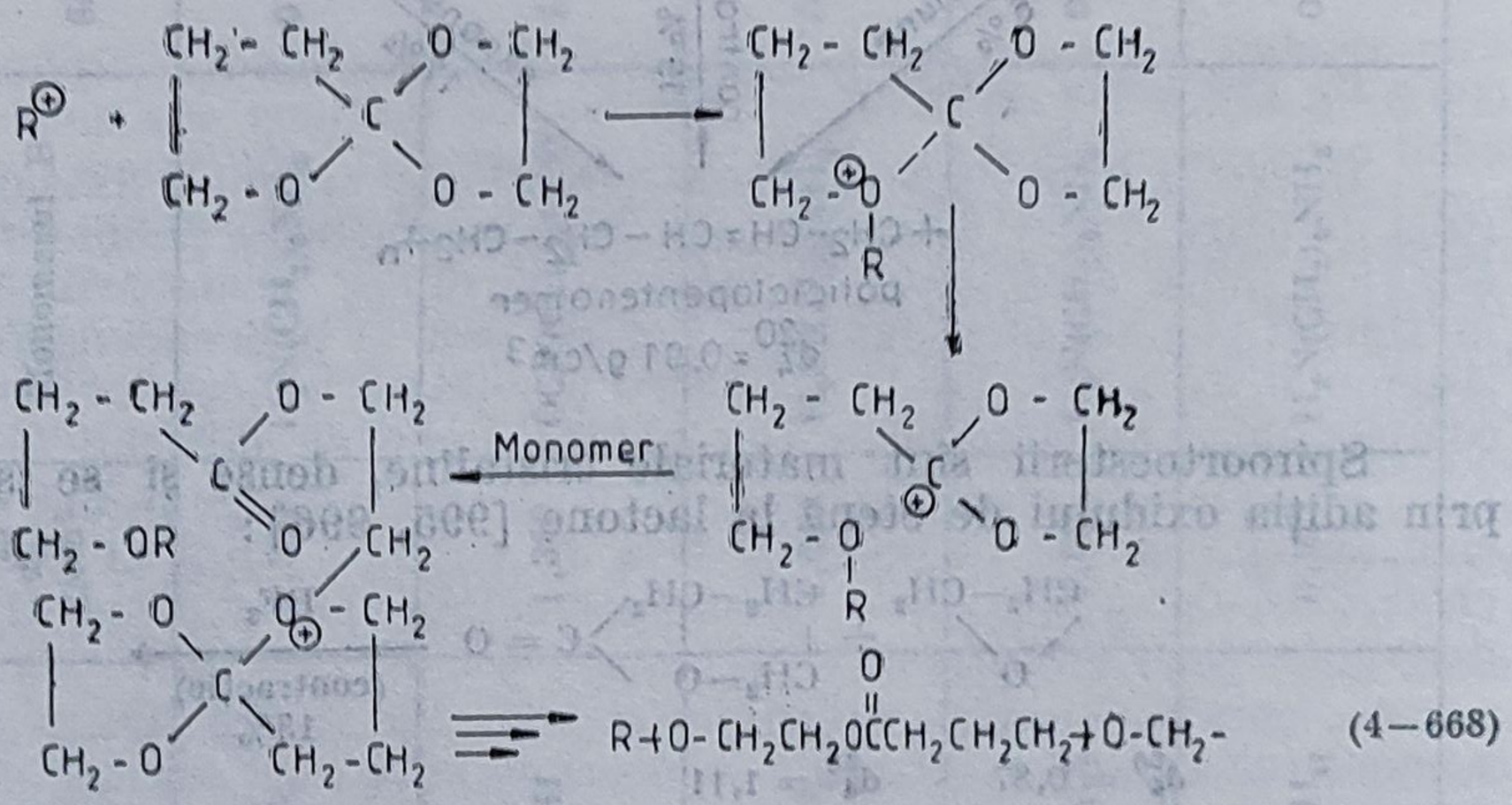
Prin încălzirea acestui spirononan s-a determinat experimental o expansiune $\Delta V = 0{,}1\ \%$.

Mecanismul polimerizării implică participarea ionilor oxoniu și carboxoniu [29, 32].



(4—667)

Deoarece monomerul conține două tipuri diferite de atomi de oxigen, atacul asupra acestora conduce la secvențe (unități structurale) deosebite, i.e. cap-coadă (4—667) și cap-cap (4—668):



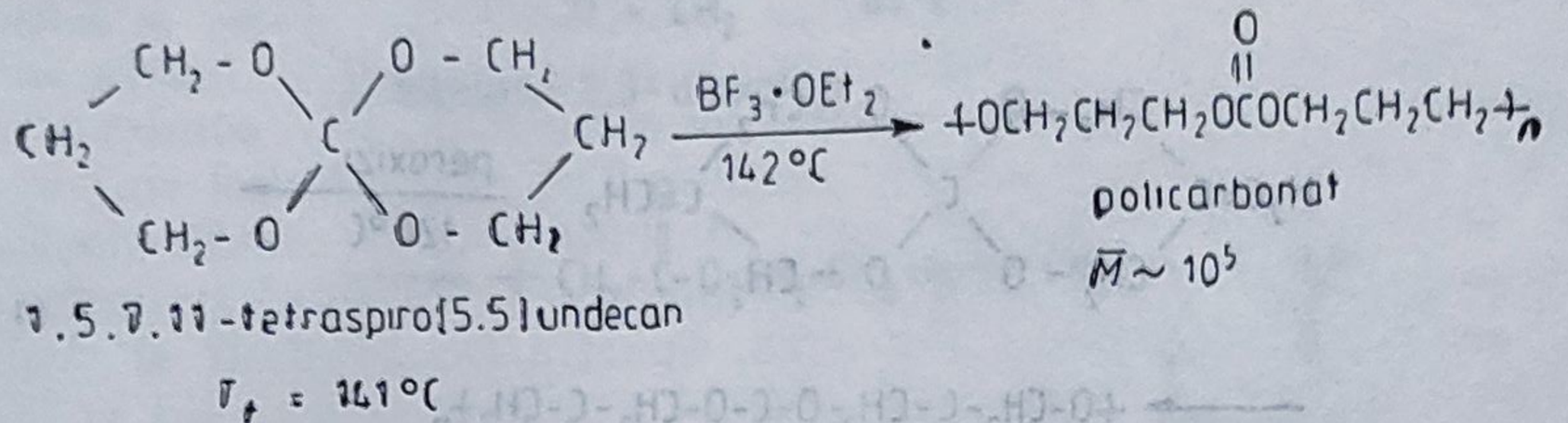
(4—668)

Un poli(ester-eter) cap-coadă s-a sintetizat printr-o reacție de esterificare directă:

(4—669)

iar structura evidenţiată prin RMN probează că unităţile cap-cap din polimerul obţinut prin poliadiţia ortospiroesterilor au concentraţii de 10—20 %.

Expansiuni volumetrice însemnate s-au înregistrat la poliadiţia ortospirocarbonaţilor [32, 997—999] (tabela 100):



(4—670)

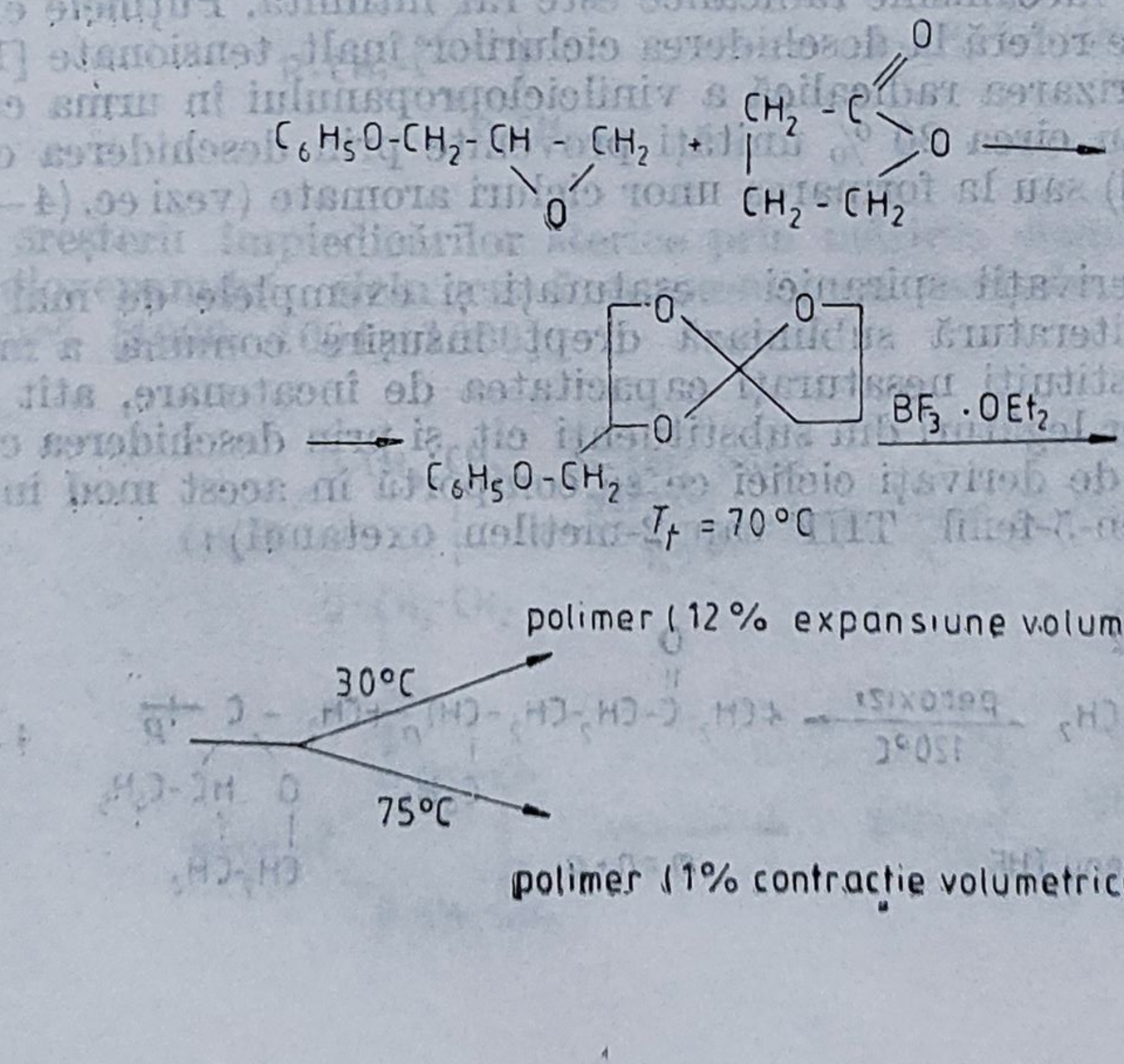
În acest caz expansiunea este accentuată prin conversia monomerului cristalin în polimer amorf ($T < T_t$, $\Delta V = 17$ %), în timp ce la încatenarea monomerului în stare lichidă creşterea de volum calculată este de circa 9 ori mai mică (tabela 100 şi fig. 5).

Tabela 100

Expansiunea volumetrică (calculată) pentru poliadiţia ortospirocarbonaţilor [32] ($T_t^{monomer} = 141$ °C)

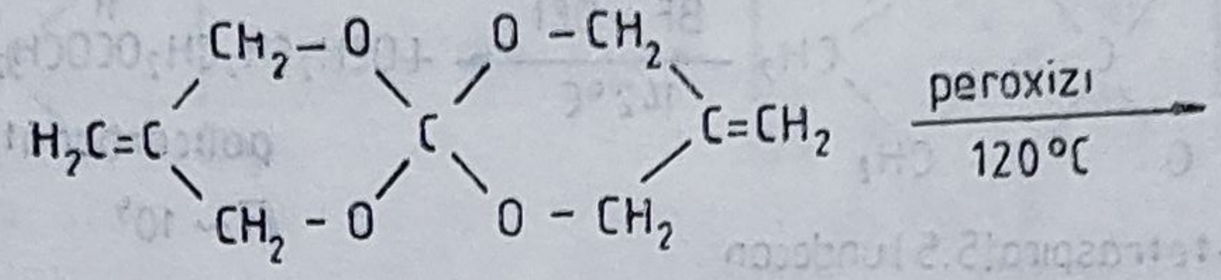
Temperatura °C	Densitatea, g/cm³		+ ΔV %
	Monomer	Polimer	
25	1,31	1,20	9
100	1,30	1,14	14
130	1,30	1,11	17
142	1,12	1,10	2

Un exemplu îl oferă poliadiţia ortospiroesterului derivat din fenilglicidil eter şi γ-propiolactonă [32]:

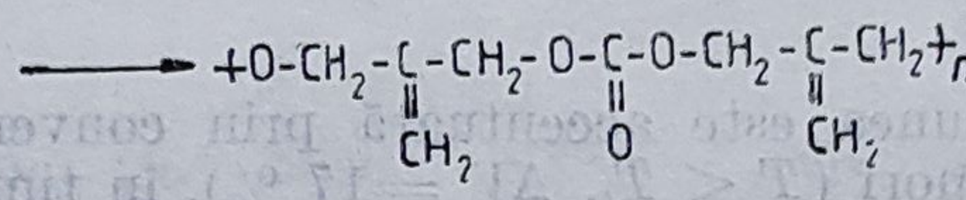


(4—671)

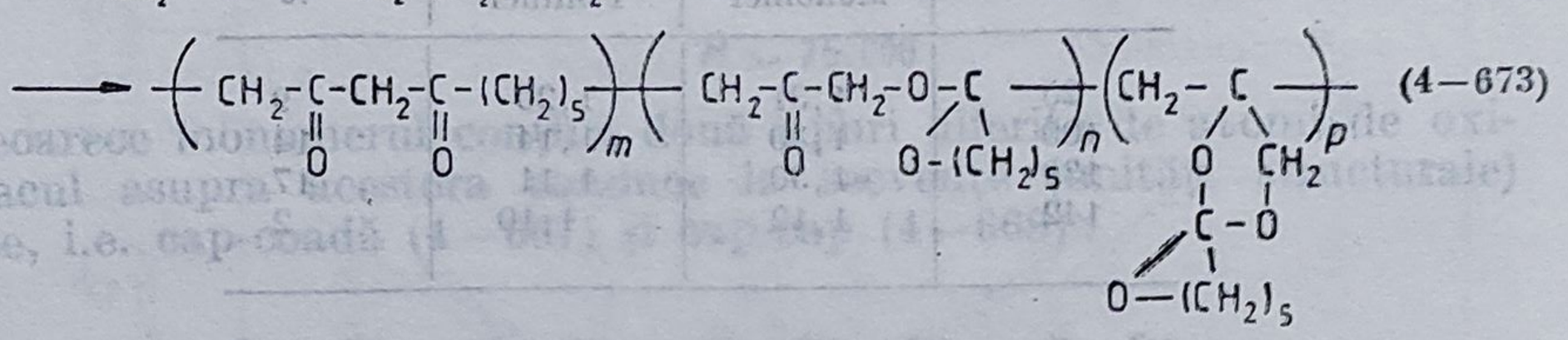
Un caz interesant prezintă încatenarea ortospiroderivaților nesaturați care poate decurge atît prin poliadiție cît și prin polimerizare. Astfel 3,9-dimetilen-1,5,7,11-tetraoxa spiro [5.5] undecanul, în condiții radicalice, conduce la un polimer linear, solubil, dacă procesul este oprit la conversii mici (ec. (4—672)) și la un material reticulat la conversii înalte :



(4—672)



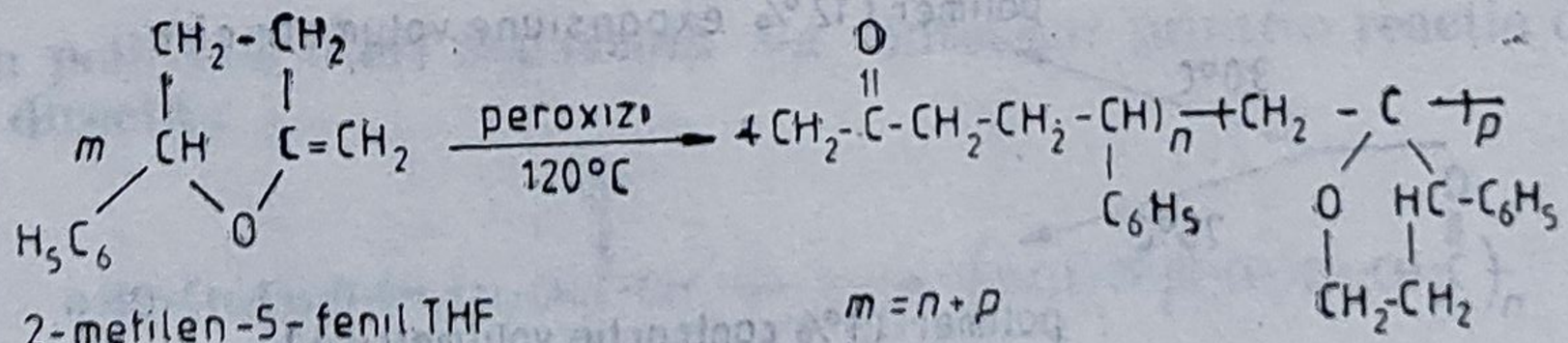
în timp ce, în aceleași condiții, 10-metilen-1,8,11-trioxa spiro [6.4] undecanul se încatenează preferențial prin dubla legătură o dată cu mărirea temperaturii, obținîndu-se un copolimer complex cu cel puțin 3 tipuri de unități structurale în lanț [1000] :



(4—673)

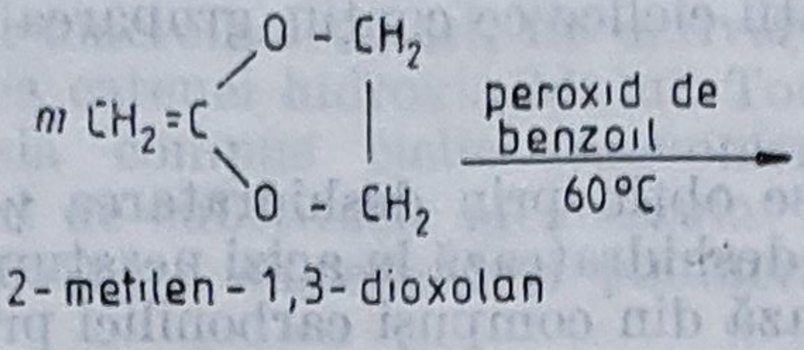
După cum s-a subliniat și în capitolul introductiv (cap. 4—1) poliadiția ciclurilor prin mecanisme radicalice este rar întîlnită. Puținele exemple din literatură se referă la deschiderea ciclurilor înalt tensionate [1001, 1002] (vezi polimerizarea radicalică a vinilciclopropanului în urma căreia se obțin produse cu circa 20 % unități provenite prin deschiderea ciclului propanic [1001]) sau la formarea unor cicluri aromate (vezi ec. (4—69)) [1003].

Alături de derivații spiranici nesaturați și exemplele de mai sus, date recente de literatură subliniază drept însușire comună a monomerilor ciclici substituiți nesaturați capacitatea de încatenare, atît prin intermediul dublelor legături din substituenți cît și prin deschiderea ciclului [1000]. Clasele de derivați ciclici ce se comportă în acest mod includ cicloeterii (2-metilen-5-fenil THF sau 2-metilen oxetanul) :

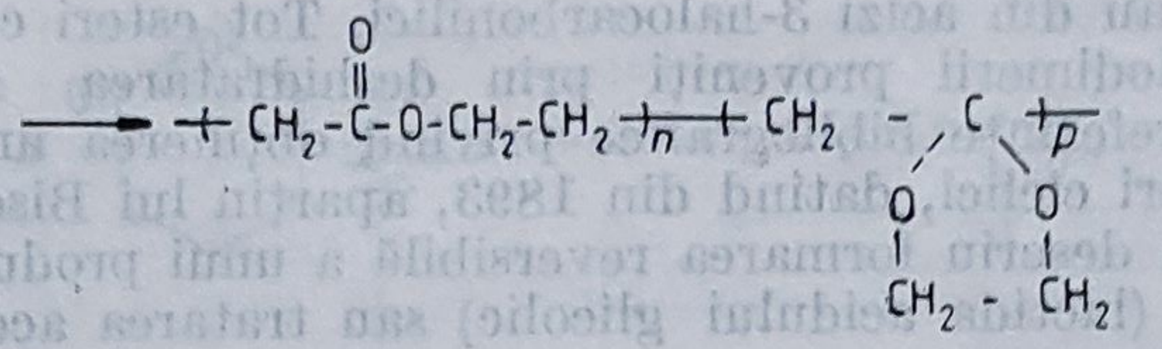


(4—674)

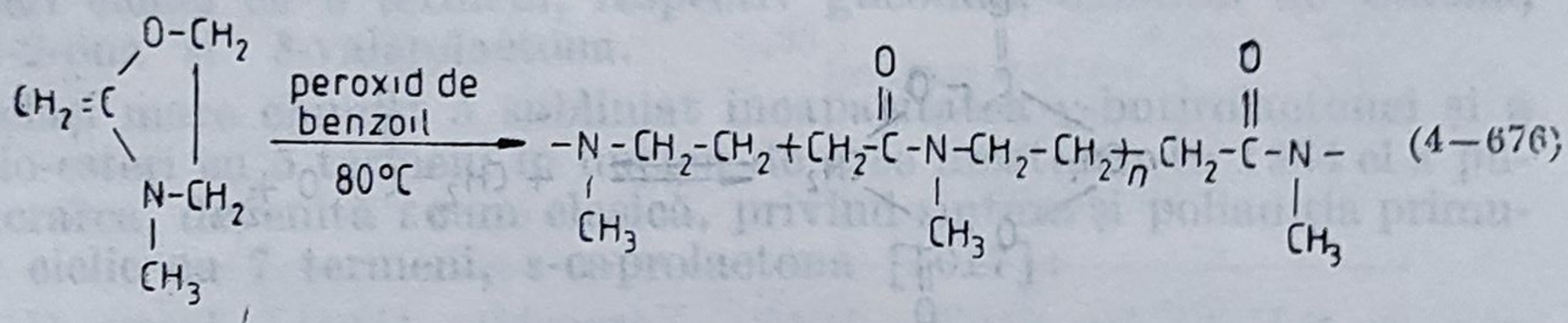
acetalii (sau ceteno-acetalii):



(4—675)

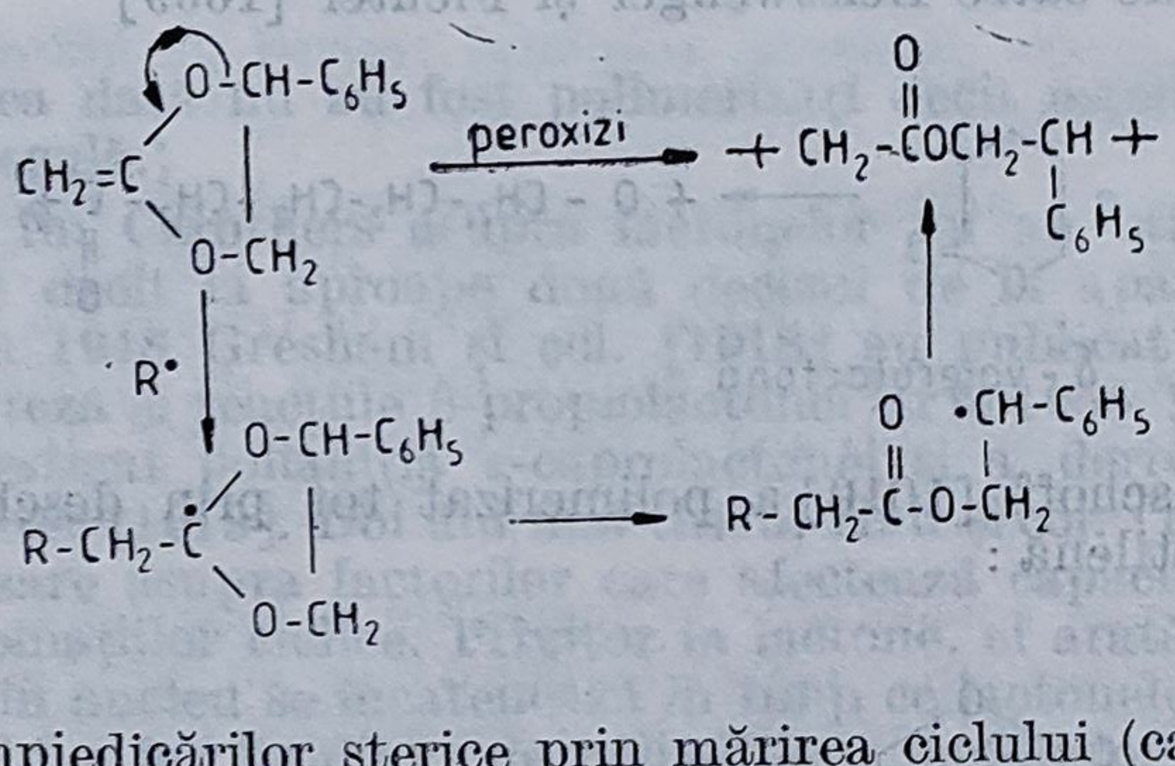


sau oxazolinele:



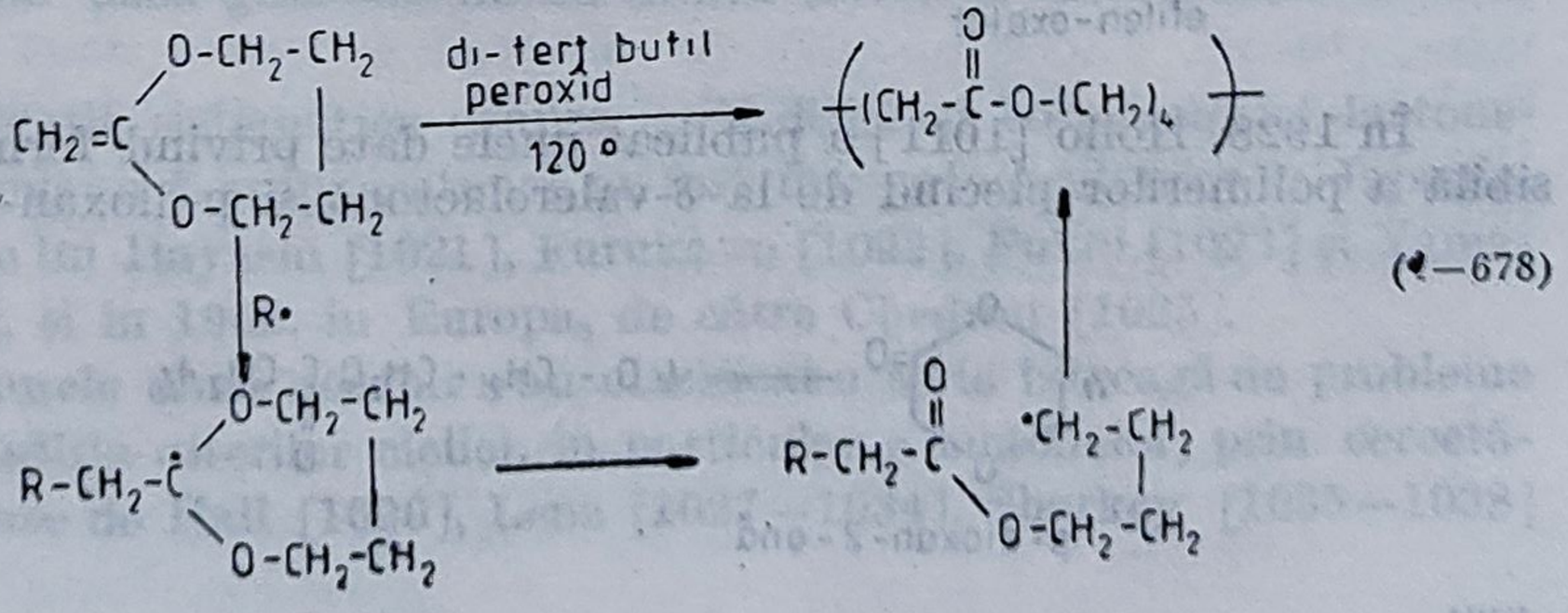
(4—676)

În unele cazuri (de ex. 4-fenil-2-metilen-1,3 dioxolanul) datorită substituției care stabilizează radicalul (benzilic în această situație):



(4—677)

sau creșterii împiedicărilor sterice prin mărirea ciclului (cazul 2-metilen-1,3-dioxepanului, ciclu cu 7 termeni), se exclude practic încatenarea vinilică [1000, 1004—1006]:

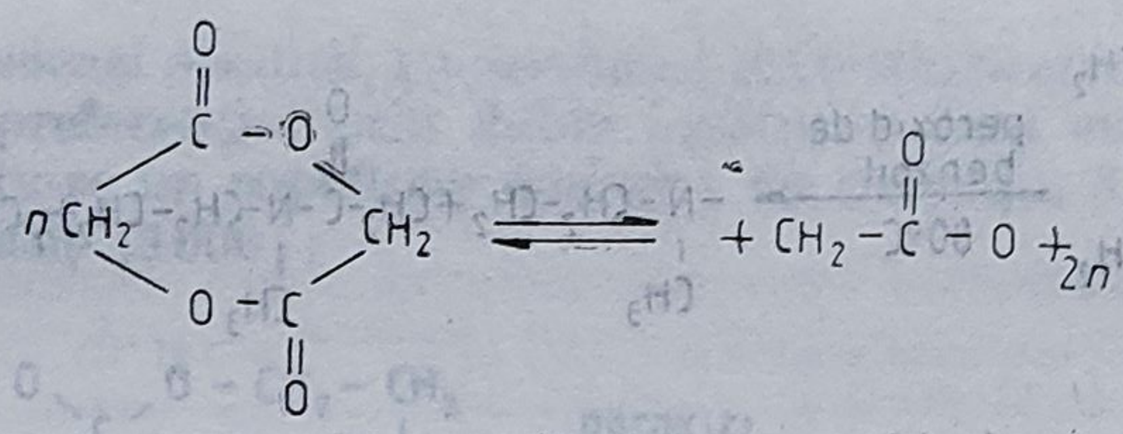


(4—678)

C. *Poliadiția esterilor ciclici (lactonelor)*

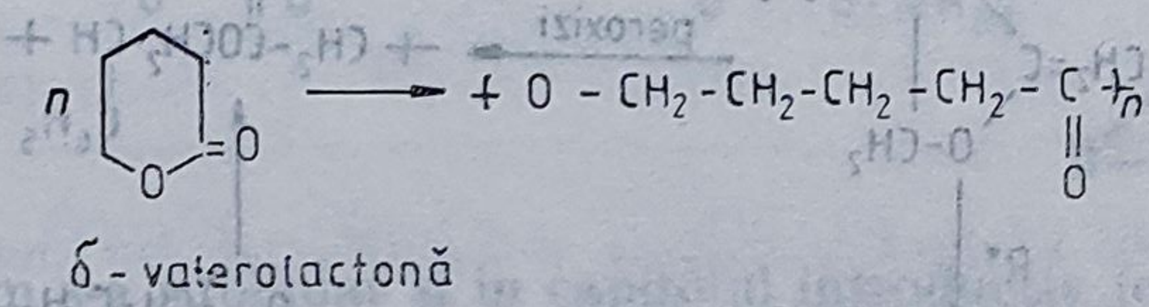
Lactonele sînt combinații ciclice ce conțin gruparea $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ (esteri ciclici). Lactonele γ sau δ se obțin prin deshidratarea γ- sau δ-hidroxiacizilor, iar β-hidroxiacizii se deshidratează la acizi nesaturați, motiv pentru care β-lactonele se sintetizează din compuși carbonilici prin condensare cu formaldehidă sau din acizi 3-halocarbonilici. Tot esteri ciclici sînt și *lactidele*, i.e. ciclodimerii proveniți prin deshidratarea α-hidroxiacizilor.

Primele referințe bibliografice privind obținerea unui polimer plecînd de la esteri ciclici, datînd din 1893, aparțin lui Bischoff și Walden [1007, 1008] și descriu formarea reversibilă a unui produs solid la încălzirea glicolidei (lactida acidului glicolic) sau tratarea acesteia cu $ZnCl_2$:



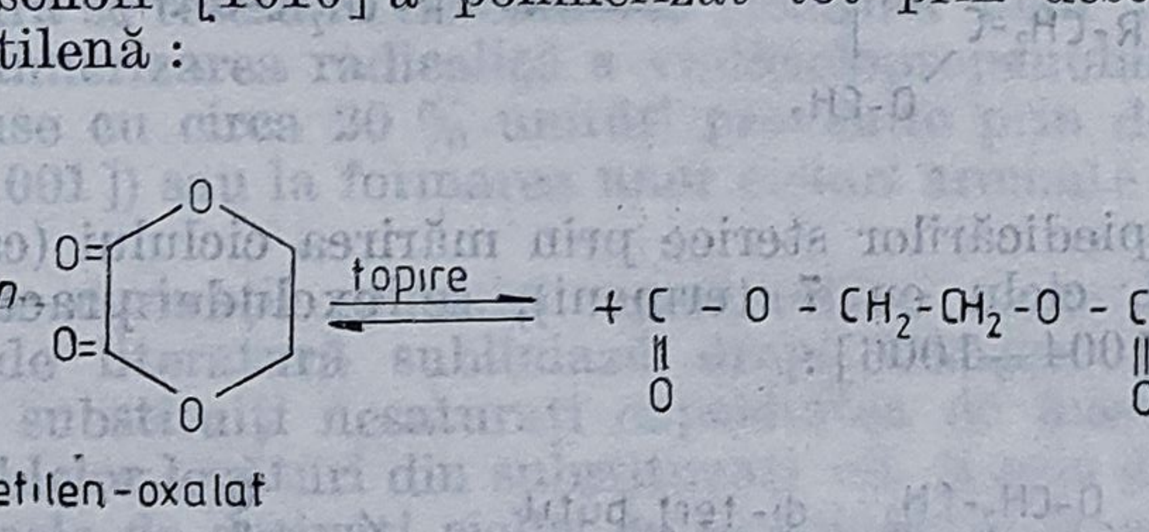
(4—679)

Polimerizarea lactonelor (δ-valerolactonă) a fost semnalată cinci ani mai tîrziu de către Beisswenger și Fichter [1009]



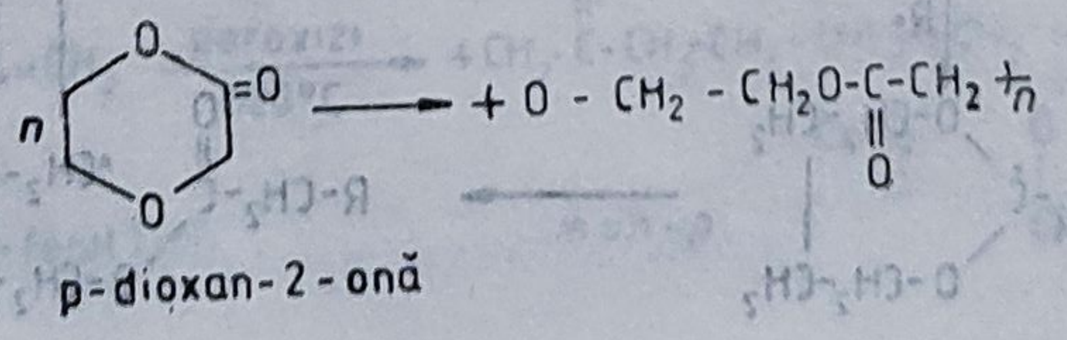
(4—680)

iar în 1907 Bischoff [1010] a polimerizat tot prin deschiderea ciclului, oxalatul de etilenă:



(4—681)

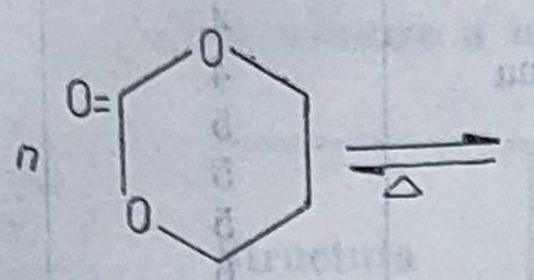
În 1928, Hollo [1011] a publicat unele date privind formarea reversibilă a polimerilor plecînd de la δ-valerolactonă și p-dioxan-2-onă:



(4—682)

Cercetarea sistematică a poliadiției ciclo-esterilor a fost întreprinsă însă în anii '30 de către Carothers și col. [1012—1017]. Carothers a fost primul autor care a demonstrat că la condensarea hidroxiacizilor se formează fie compuși macromoleculari, fie derivați ciclici, sau ambele specii, funcție de mărimea catenei hidroxiacidului. Tot el a corelat pentru prima dată interconversia compus ciclic (monomer) $\rightleftarrows$ polimer cu mărimea nucleului și gradul de substituție al acestuia.

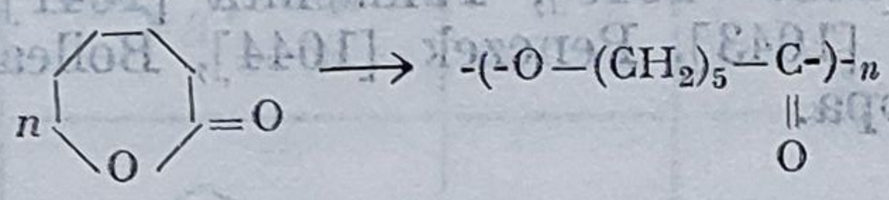
Carothers [1012] a sintetizat și polimerizat trimetilen carbonatul



(4—683)

descriind în detaliu reversibilitatea procesului, în contextul poliadiției altor esteri ciclici cu 6 termeni, respectiv glicolida, oxalatul de etilenă, p-dioxan-2-ona și δ-valerolactona.

Același mare chimist a subliniat incapacitatea γ-butirolactonei și a altor ciclo-esteri cu 5 termeni în nucleu de a se încatena. În 1934 el a publicat lucrarea, devenită acum clasică, privind sinteza și poliadiția primului ester ciclic cu 7 termeni, ε-caprolactona [1017]:



(4—684)

Pînă la acea dată nu au fost polimerizați decît esterii ciclici cu 6 termeni în moleculă.

Cercetările lui Carothers asupra lactonelor nu au stîrnit interesul științific meritat decît la aproape două decenii de la apariția primelor lucrări. Astfel în 1948 Gresham și col. [1018] au publicat primele date referitoare la sinteza și reacțiile β-propiolactonei iar în 1956 Young și Hastettler au reinvestigat poliadiția ε-caprolactonei și a derivaților substituiți ai acestui ester [1019]. Doi ani mai tîrziu, Hall și col. [1020] au întreprins o generalizare asupra factorilor care afectează capacitatea de polimerizare a combinațiilor ciclice. Privitor la lactone, ei arată că esterii cu 4,7 și 8 termeni în nucleu se încatenează în timp ce lactonele cu 5 termeni în ciclu sînt stabile, iar tendința de poliadiție a lactonelor cu 6 termeni depinde de natura și locul substituenților (tabela 101). De exemplu, atît tetrametil- cît și tetrafenil glicolida (nr. 10 și 11 tabela 101) nu conduc la polimeri, chiar dacă glicolida nesubstituită (nr.9) se încatenează cu ușurință.

Investigații sistematice asupra poliadiției și co-poliadiției lactonelor, în particular a β-propiolactonei, au fost întreprinse ulterior în Japonia, prin lucrările lui Hayashi [1021], Furukawa [1022], Fukui [1023] și Yamashita [1024], și în 1962, în Europa, de către Chedron [1025].

În ultimele două decenii s-au clarificat o serie întreagă de probleme privind poliadiția esterilor ciclici, în particular a lactonelor, prin cercetările întreprinse de Hall [1026], Lenz [1027—1034], Sharkey [1035—1038]

Tabela 101

Relația dintre dimensiunea ciclului și capacitatea de încatenare a esterilor ciclici [1020]

Nr. crt.	Esterul ciclic	Numărul de termeni din ciclu	Capacitatea de încatenare
1.	β-Propiolactona	4	+
2.	β-Butirolactona	4	+
3.	α,α-Bis(clormetil) propiolactona	4	+
4.	γ-Butirolactona	5	−
5.	γ-Valerolactona	5	−
6.	Carbonat de etilenă	5	−
7.	δ-Valerolactonă	6	+
8.	δ,δ-Dimetil-δ-valerolactonă	6	−
9.	Glicolida	6	+
10.	Tetrametilglicolida	6	−
11.	Tetrafenilglicolida	6	−
12.	Lactida	6	+
13.	Trimetilen carbonat	6	+
14.	ε-Caprolactona	7	+
15.	*cis*-Disalicilida	8	+
16.	Trisalicilida	12	+

etc. în S.U.A., Ito [1039—1040], Yamashita [1041], Inoue [1042] etc. în Japonia, Sigwalt [1043], Penczek [1044], Boileau [1045], Jedlinski [1046] etc. în Europa.

Relația dintre structură, echilibrul reacției de hidroliză și poliadiția esterilor ciclici

Așa cum s-a arătat și în capitolele anterioare, reactivitatea compușilor ciclici este determinată de tensiunea din nucleu. Astfel în ciclurile mici, cu 3 sau 4 termeni, principala sursă de tensiune o constituie distorsionarea angulară, în timp ce pentru ciclurile de mărime medie, cu 5, 6 sau 7 termeni, importante devin forțele de legătură; la ciclurile mai largi, la aceste solicitări se adaugă forțele de comprimare a distanțelor van der Waals [1047].

Dependența capacității de poliadiție a lactonelor de dimensiunea ciclului a reținut atenția cercetătorilor o dată cu publicarea lucrărilor lui Carothers referitoare la relația dintre viteza de hidroliză a acestora și tendința de polimerizare [1015]. Hall [1048] a reconsiderat datele lui Carothers și a ajuns la concluzia că relațiile stabilite nu au valabilitate generală. De exemplu, β-propiolactona se încatenează cu ușurință în timp ce γ-butirolactona nu polimerizează (conduce la polimeri în condiții extreme, vide infra, [1049]). Viteza reacțiilor de hidroliză a acestor două lactone este însă comparabilă. Hall a precizat că ciclul nu se deschide la hidroliză în treapta determinantă de viteză, nedepinzînd deci de tensiunea internă, și în consecință a propus drept prim indiciu asupra capacității de poliadiție a esterilor ciclici valoarea constantei de echilibru a acestei reacții, K_{eq}:

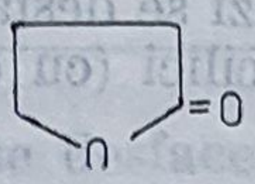
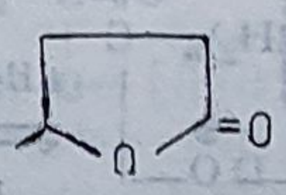
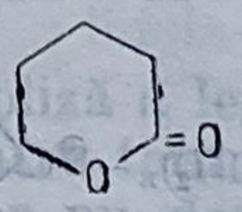
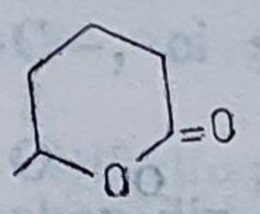
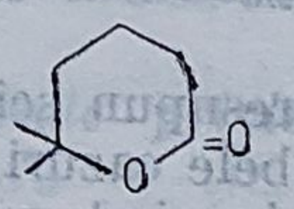
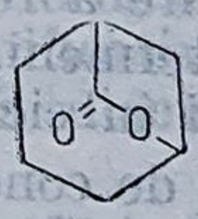
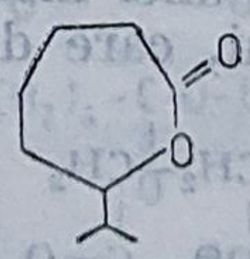
$$\text{Lactonă} + \text{HOH} \underset{}{\overset{K_{eq}}{\rightleftharpoons}} \omega\text{-hidroxi-acid}$$

$$K_{eq} = \frac{[\omega\text{-hidroxi-acid}]}{[\text{Lactonă}]} \qquad (4-685)$$

În concluzie, în condiţii obişnuite de presiune şi temperatură, doar lactonele pentru care $K_{eq} > 1$ se pot încatena [1050]. Datele sînt prezentate în tabela 102).

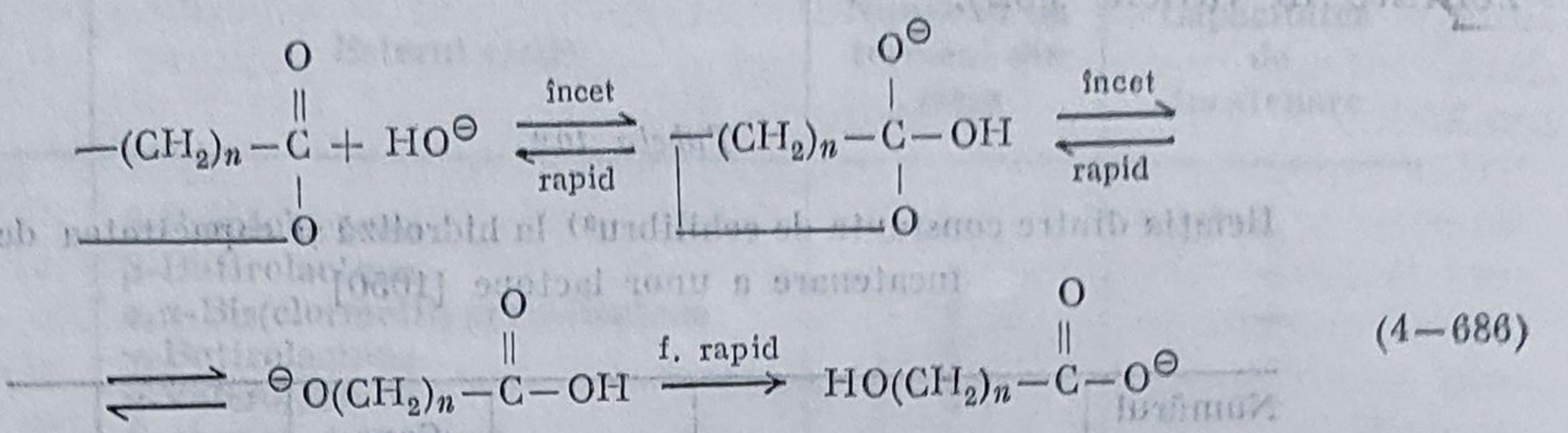
Tabela 102

Relaţia dintre constanta de echilibru[a]) la hidroliză şi capacitatea de încatenare a unor lactone [1050]

Numărul de termeni din ciclu	Structura	K_{eq} (100°C)	Capacitate de încatenare	Literatură
5		0,33	—	[1020]
5		0,07	—	[1020]
6		5	+	[1020]
6		1,04	+	[1020]
6		0,33	—	[1020]
7		7,4	+	[1051]
7		40	+	[1052]

a) Valorile K_{eq} conform [1048]; (+), se încatenează iar (−), nu se încatenează.

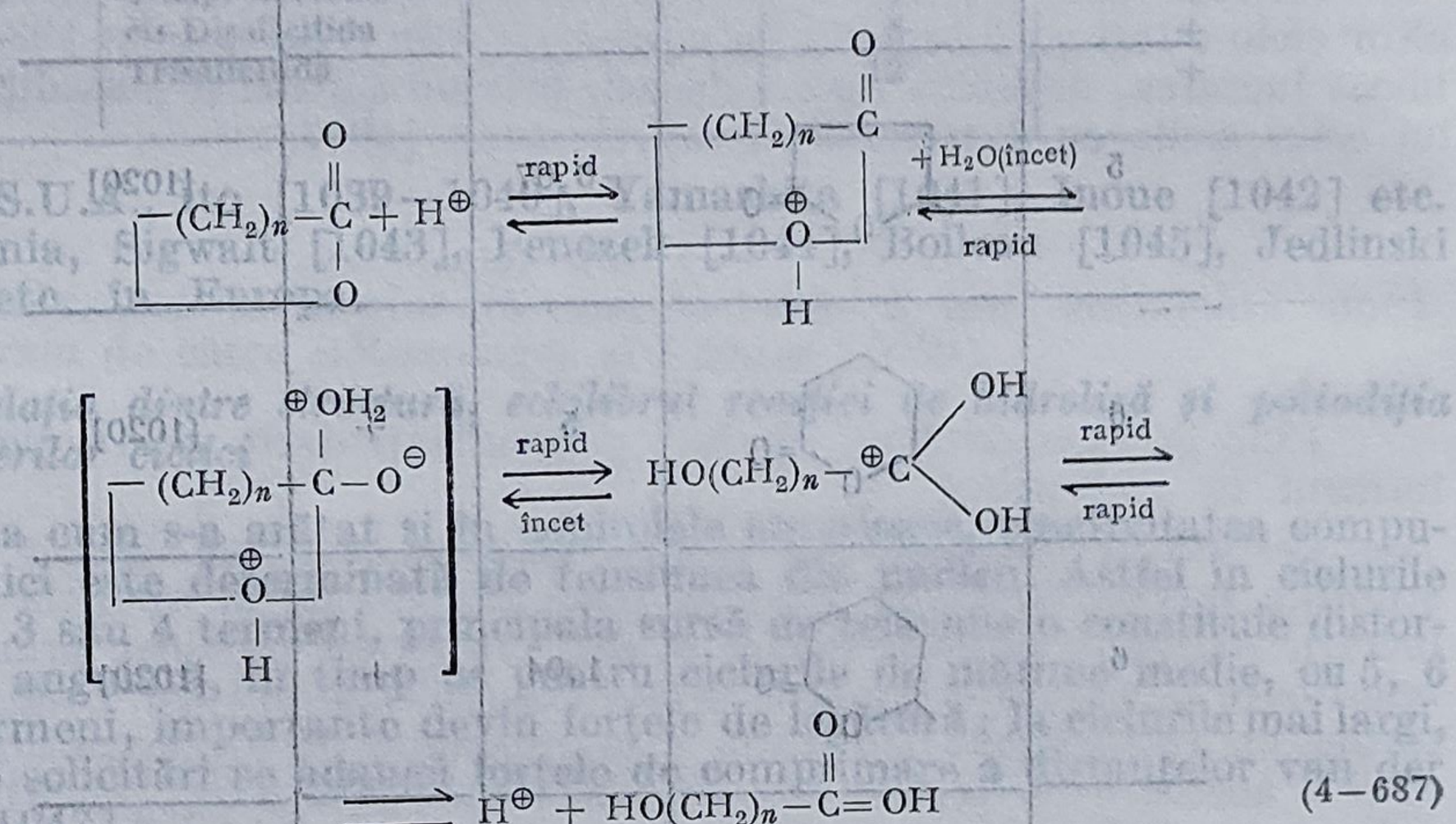
Hidroliza esterilor ciclici (lactonelor) catalizată de baze (hidroliză alcalină) decurge prin următorul mecanism [1053]:



(4—686)

Treapta determinantă de viteză o constituie adiția grupei HO- la ciclul lactonic.

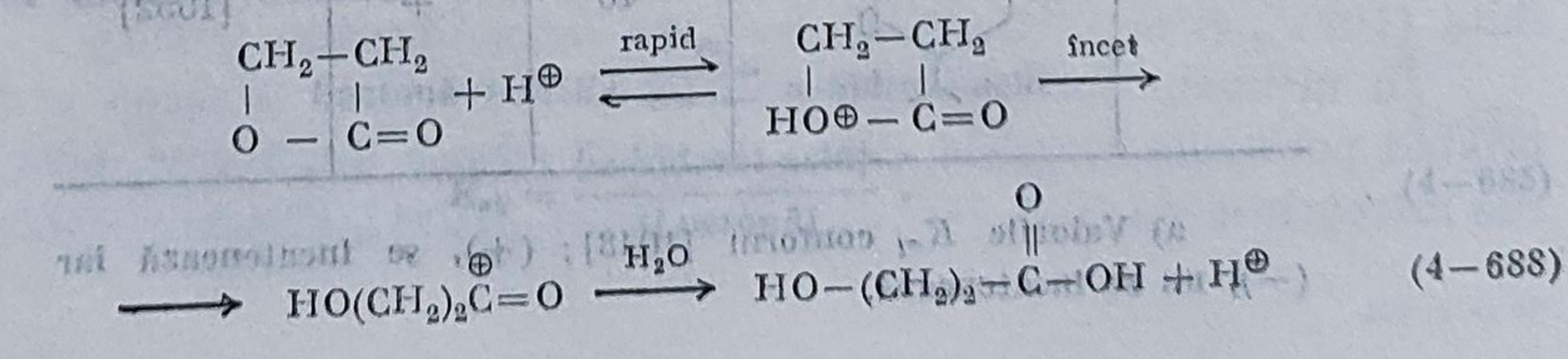
Hidroliza lactonelor catalizată de acizi se desfășoară printr-un mecanism similar hidrolizei acide a esterilor acilici (cu excepția lactonelor cu patru termeni în ciclu):



(4—687)

Cele două mecanisme de mai sus presupun scindarea legăturii oxigen-grupare acil. Viteza de reacție în ambele cazuri depinde de mărimea ciclului, scăzînd o dată cu lărgirea acestuia, și de natura substituenților. Substituția determină de regulă o încetinire a reacției de hidroliză. Cele mai active se dovedesc lactonele cu 4 și 6 termeni, iar cele mai puțin reactive par a fi lactonele cu $n > 10$ termeni în ciclu (tabela 103).

Hidroliza β-propiolactonelor depinde de condițiile de reacție. Astfel, în soluții puternic acide se desface legătura oxigen-acil, iar treapta hotărîtoare de viteză nu implică participarea unei molecule de apă, datorită probabil tensiunii interne mari a ciclului, care determină scindarea:



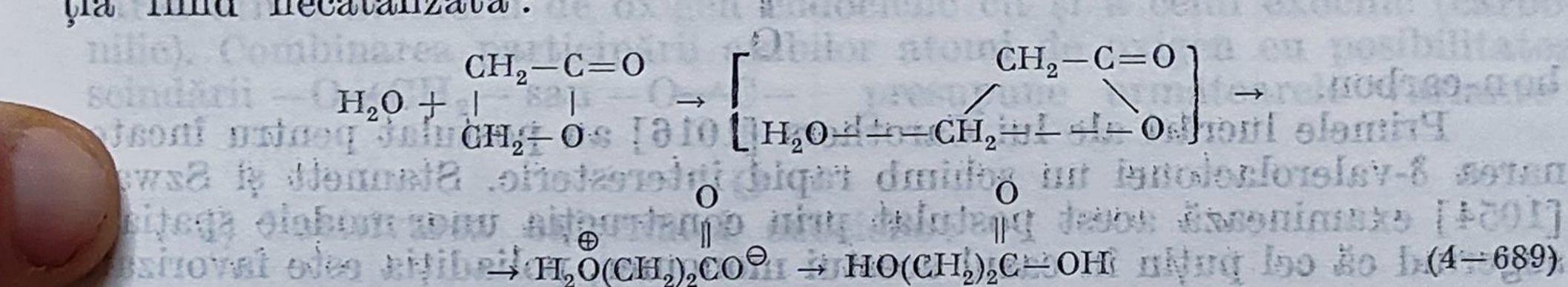
(4—688)

Tabela 103

Hidroliza alcalină a lactonelor [1050] la 273°K

Numărul de termeni din ciclu, n	$k_2 \times 10^4$ ($mol^{-1}\ sec^{-1}$)	Observaţii
4	350 000	La 293°K
5	1 480	
6	55 000	
7	2 550	
8	3 530	
9	116	
10	0,22	
11	0,55	
12	3,3	

În soluţii neutre se desface legătura oxigen-grupare alchilică, reacţia fiind necatalizată:

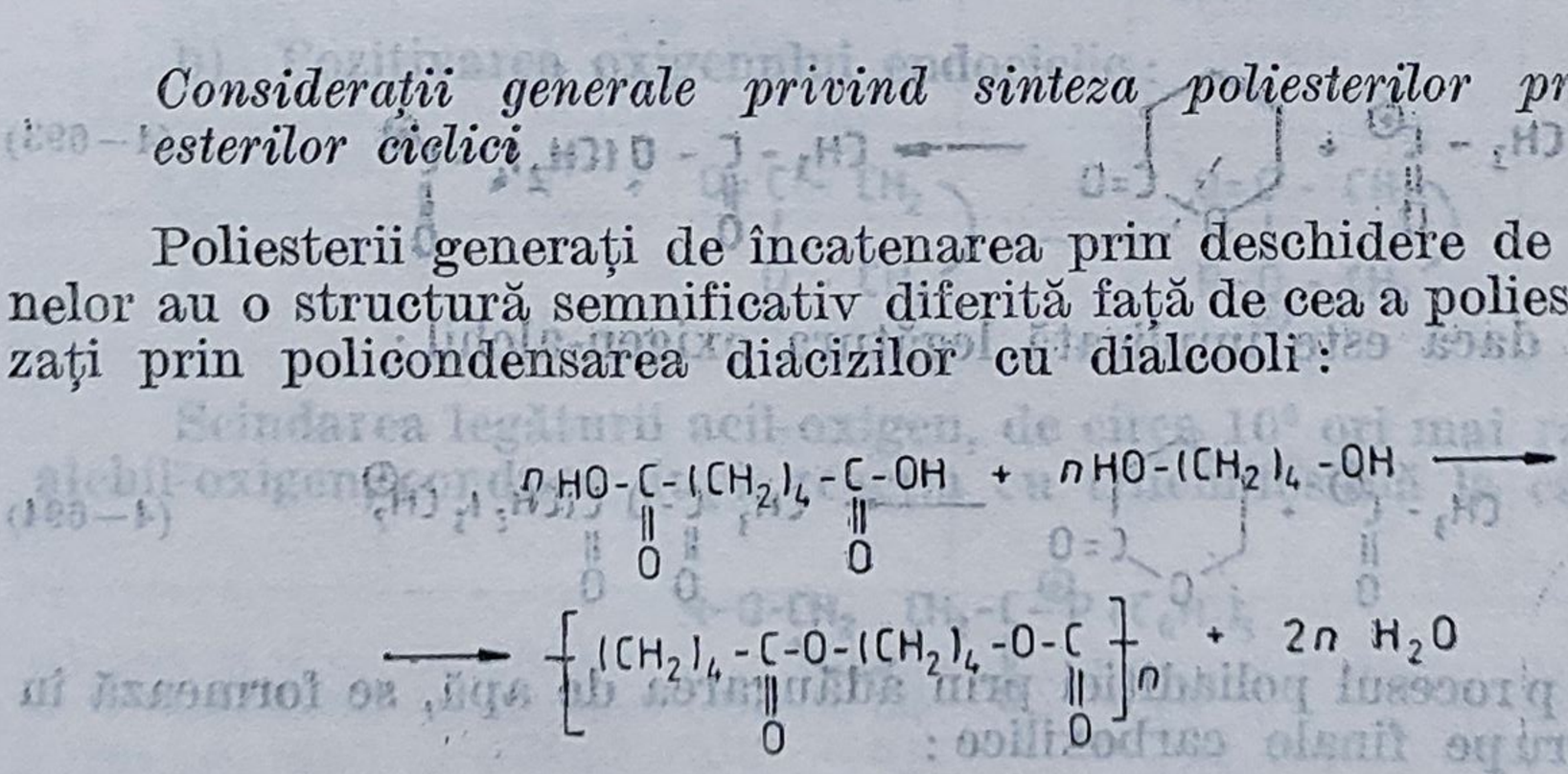


(4—689)

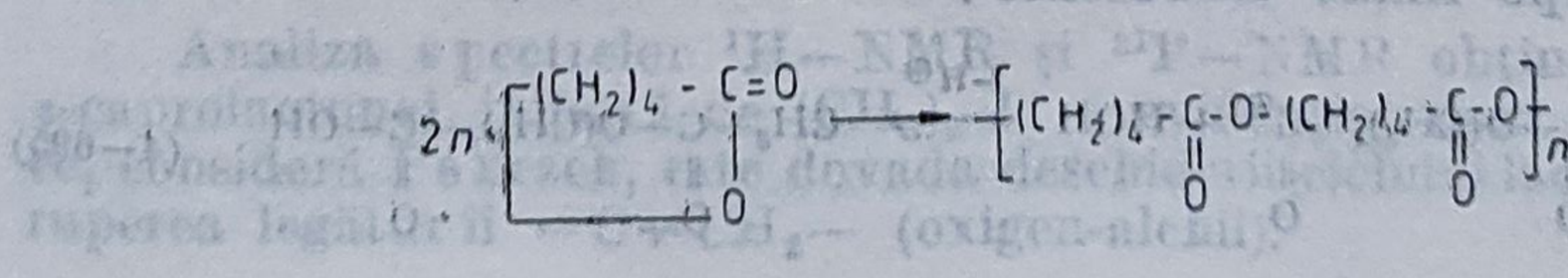
Ruperea prin hidroliză a legăturii oxigen-grupare alchilică este particulară lactonelor cu patru termeni în ciclu. După cum se va arăta ulterior, poliadiţia lactonelor nu decurge numai prin deschiderea ciclului la legătura esterică, $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, ci şi la legătura $-O-\overset{|}{C}-$, indiferent de numărul de atomi de carbon din ciclu, ceeea ce exclude paralelismul dintre mecanismul reacţiei de hidroliză şi cel al poliadiţiei.

Consideraţii generale privind sinteza poliesterilor prin poliadiţia esterilor ciclici

Poliesterii generaţi de încatenarea prin deschidere de ciclu a lactonelor au o structură semnificativ diferită faţă de cea a poliesterilor sintetizaţi prin policondensarea diacizilor cu dialcooli:



(4—690)



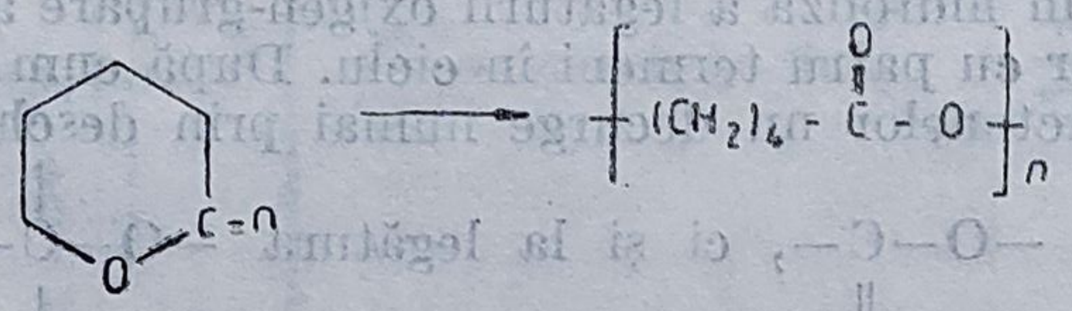
(4—691)

Prezența apei în sistem, în cazul reacției de policondensare, influențează echilibrul acesteia, fiind necesară eliminarea sa continuă, spre a se asigura formarea compusului macromolecular. În plus, pentru obținerea unor mase moleculare ridicate ($\sim 10^4$), reactanții (diacidul și dialcoolul) trebuie introduși în sistem într-un raport riguros controlat (1 : 1).

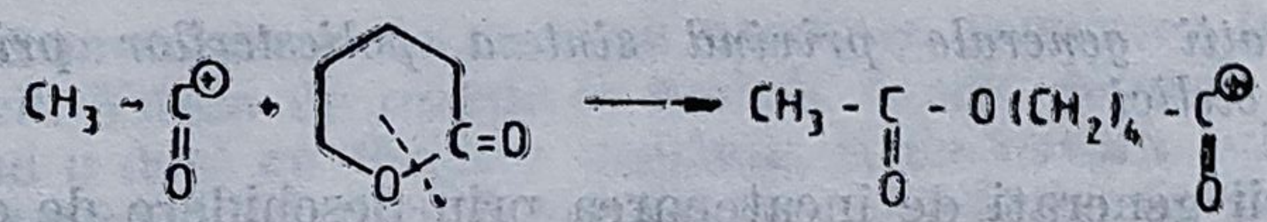
Aceste probleme nu se întîlnesc în reacțiile de poliadiție a lactonelor. În plus, masa moleculară a poliesterilor formați poate atinge valori foarte înalte ($> 10^4$). Structural, se pot realiza bloccopolimeri cu alte clase de monomeri, de exemplu monomeri vinilici sau oxirani, prin tehnica poliadiției „vii" [1046] sau a celei „imortale" [773], posibilitate teoretic exclusă în procesul de policondensare.

Analizînd posibilitățile de deschidere a ciclului la poliadiția lactonelor, se disting două căi ce vizează formarea intermediară a unor specii active care implică atomii de oxigen, i.e. ruperea legăturii $-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ (oxigen-acil) sau a legăturii $-O-C-$ (oxigen-alchil). Alte posibilități ar presupune desfacerea legăturilor $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C-$ (carbonil-alchil) sau carbon-carbon.

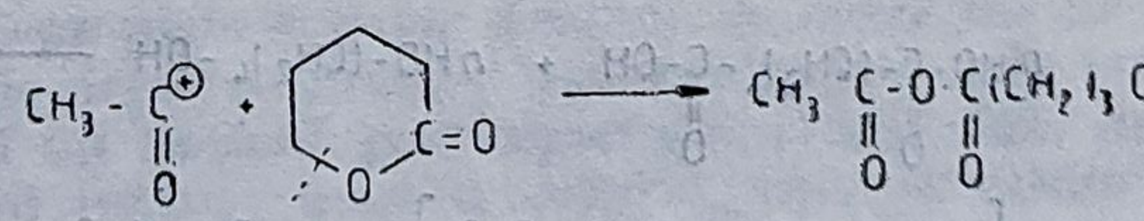
Primele lucrări ale lui Carothers [1016] au postulat pentru încatenarea δ-valerolactonei un schimb rapid interesteric. Stannett și Szwarc [1054] examinează acest postulat prin construcția unor modele spațiale, sugerînd că cel puțin în cazul acestui monomer, poliadiția este favorizată energetic dacă se rupe legătura oxigen-alchil :


(4—692)

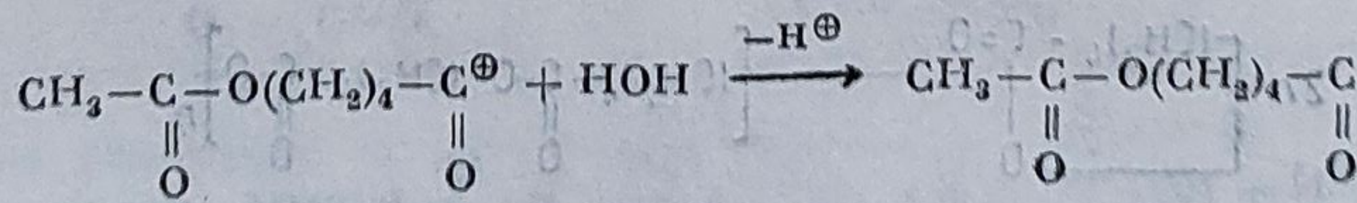
Cherdron și col. [1055] au studiat poliadiția δ-valerolactonei cu perclorat de acetil, arătînd că funcție de mecanism, grupele finale sînt fie acetat, în cazul scindării legăturii oxigen-acil :


(4—693)

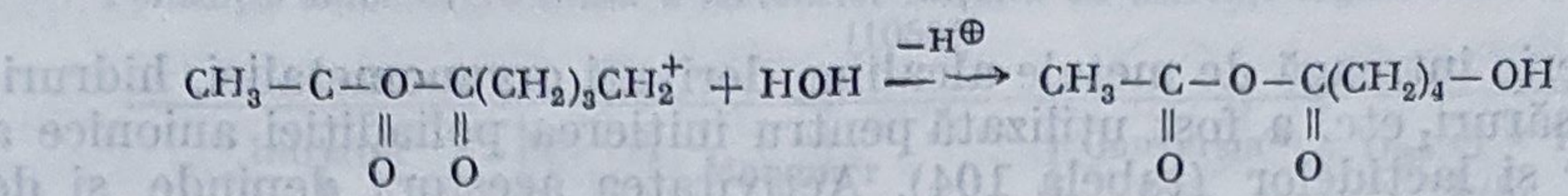
fie anhidridă dacă este implicată legătura oxigen-alchil :


(4—694)

Stopînd procesul poliadiției prin adăugarea de apă, se formează în primul caz grupe finale carboxilice :


(4—695)

iar în al doilea, grupe hidroxilice:

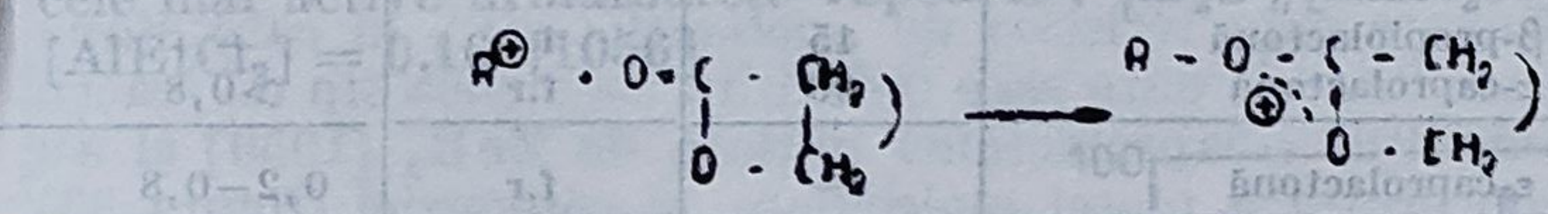


(4—696)

Pe baza identificării grupelor —COOH în polimer, Cherdron a ajuns la concluzia că poliadiția δ-valerolactonei decurge printr-un mecanism ce implică desfacerea legăturii esterice interne. Acest mecanism a fost considerat valabil și pentru încatenarea celorlalte lactone, cu excepția β-propiolactonelor substituite [1050].

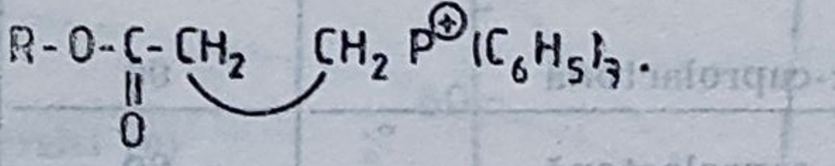
Ulterior, Penczek și col. [973] au reexaminat structura speciilor active de la poliadiția lactonelor, luînd drept exemplu β-propiolactona și ε-caprolactona. S-au utilizat în acest scop două metode: 1) determinarea grupelor terminale primare formate prin reacția dintre inițiator și prima moleculă de monomer și 2) determinarea structurii grupelor finale formate la terminarea poliadiției prin adăugarea de trifenilfosfină sau difenil clor fosfat. Se apreciază, cel puțin la utilizarea inițiatorilor cationici, implicarea atît a atomului de oxigen endociclic cît și a celui exocilic (carbonilic). Combinarea participării ambilor atomi de oxigen cu posibilitatea scindării —O⁄CH₂— sau —O⁄C— presupune următoarele variante:

a) Pozitivarea oxigenului exociclic:

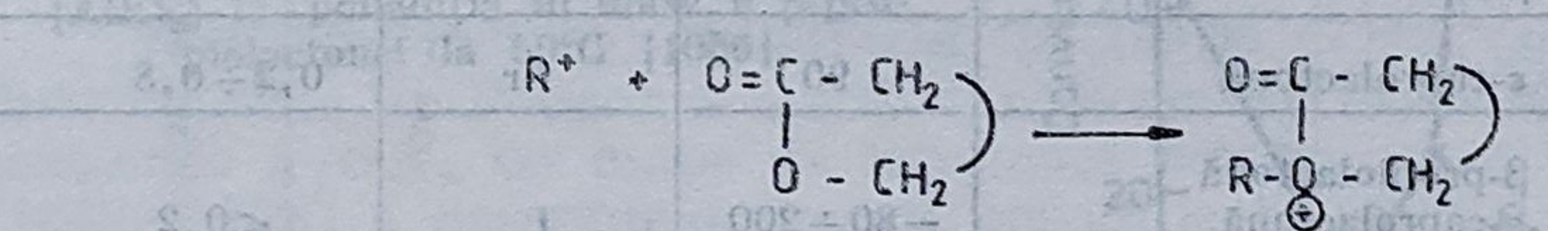


(4—697)

care oferă doar posibilitatea ruperii legăturii oxigen-alchil; adăugarea de trifenil fosfină ar avea drept rezultat formarea cationului A,

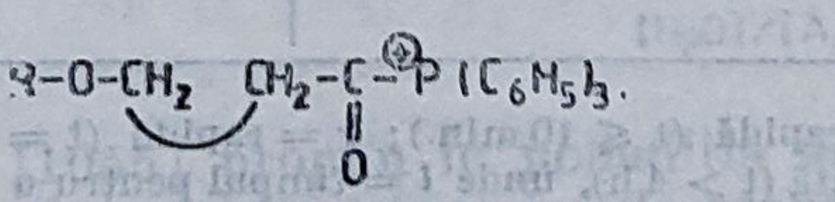


b) Pozitivarea oxigenului endociclic:



(4—698)

Scindarea legăturii acil-oxigen, de circa 10^6 ori mai rapidă decît cea alchil-oxigen, conduce după reacția cu trifenilfosfină la cationul B,



Analiza spectrelor ^1H—NMR și ^{31}P—NMR obținute la poliadiția ε-caprolactonei inițiată de $(CH_3)_2\,I^+$ a evidențiat doar cationul A, ceea ce, consideră Penczek, este dovada deschiderii ciclului lactonic numai prin ruperea legăturii —O⁄CH₂— (oxigen-alchil).

C.1. *Poliadiția anionică a esterilor ciclici*

O serie întreagă de metale alcaline, derivați organometalici, hidruri, alcoxizi, săruri, etc. a fost utilizată pentru inițierea poliadiției anionice a lactonelor și lactidelor (tabela 104). Activitatea acestora depinde și de natura lactonei.

Tabela 104

Sisteme de inițiere pentru poliadiția anionică a esterilor ciclici [1050]

Inițiator	Esterul ciclic	T, °C	Viteza de poliadiție[a]	η, $[\eta]$
$Al(OH)_3$	ε-caprolactonă	90	f.r	>0,8
	δ-valerolactonă	90	m	—
	β-propiolactonă	0	î	—
$Al(i\text{-}Bu)_3$	δ-valerolactonă	47	î	>0,8
RMgX	ε-caprolactonă	90	f.r	0,2—0,8
	β-propiolactonă	—78	î	—
NaOR, LiOR	ε-caprolactonă	90	r	0,2÷0,8
	δ-valerolactonă	90	m	0,2÷0,8
$Ti(OBu)_4$	β-propiolactonă	60—180	î	<0,2
CdR_2	β-propiolactonă	15	î	—
	ε-caprolactonă	90	f.r	>0,8
MgR_2	ε-caprolactonă	—	f.r	0,2—0,8
ZnR_2	ε-caprolactonă	90	f.r	0,2÷0,8
	Lactida	90	f.r	0,2÷0,8
	β-propiolactonă	95	î	<0,2
LiH, NaH, $LiAlH_4$	ε-caprolactonă	90	m	0,2÷0,8
Li, Na, K	ε-caprolactonă	90	î	<0,2
	δ-valerolactonă	140—220	î	<0,2
Na, K(complexat)	β-lactone	22—38	n	>0,2
$NaNR_2$, $LiNR_2$	ε-caprolactonă	90	f.r	0,2÷0,8
Na-naftalen Naftenat Na	β-propiolactonă ε-caprolactonă	—80÷200	î	<0,2
Săruri ale acizilor organici și anorganici Amine, fosfine	Diferite lactone	20÷T_t[b]	r, f.r	>0,2

[a] f.r = foarte rapidă ($t \leqslant 10$ min.); r = rapidă ($t = 10—30$ min); m = medie ($t = 30$ min). și î = înceată ($t > 4$ h), unde t = timpul pentru o conversie practic totală.
[b] T_t = temperatura de topire.

Conversii ridicate (apropiate) pot avea însă drept rezultat, în cazul aceluiași inițiator, mase moleculare diferite, de la o lactonă la alta (tabela 105).

Tabela 105

Poliadiţia anionică în masă a lactonelor iniţiată de derivaţi organici ai aluminiului [1056]

Iniţiator I	Monomer	Conversia [a] %	$(\eta_{sp}/c) \times 10^2$ L/g
$Al(C_2H_5)_3$	β-propiolactonă	8,5	4,37
	δ-valerolactonă	46,0	3,00
	ε-caprolactonă	72,5	6,75
$Al(C_2H_5)_2Cl$	β-propiolactonă	12,8	1,85
	δ-valerolactonă	65,4	1,75
	ε-caprolactonă	84,00	8,69
$Al(C_2H_5)_2OC_2H_5$	β-propiolactonă	16,6	1,72
	δ-valerolactonă	60,2	1,98
	ε-caprolactonă	66,2	4,33

a) Condiţii de reacţie: $T = 50°C$, $t = 21$ h, $[I] = 1$ mol %

Ca şi în cazul epoxizilor, activitatea iniţiatorilor pe bază de aluminiu se modifică prin adăugarea unor cantităţi de apă cu concentraţii molare similare acestora (fig. 82).

Din figura 82 se remarcă, la încatenarea β-propiolactonei, o eficienţă maximă a iniţiatorului pentru un raport $[H_2O]/[AlEt_3] = 0,66$; pentru alte sisteme de iniţiere, la poliadiţia aceluiaşi monomer, s-au determinat drept cele mai active următoarele rapoarte: $[H_2O]/[AlEt_2Cl] = 0,33$ şi $[H_2O]/[AlEtCl_2] = 0,16$ [1056].

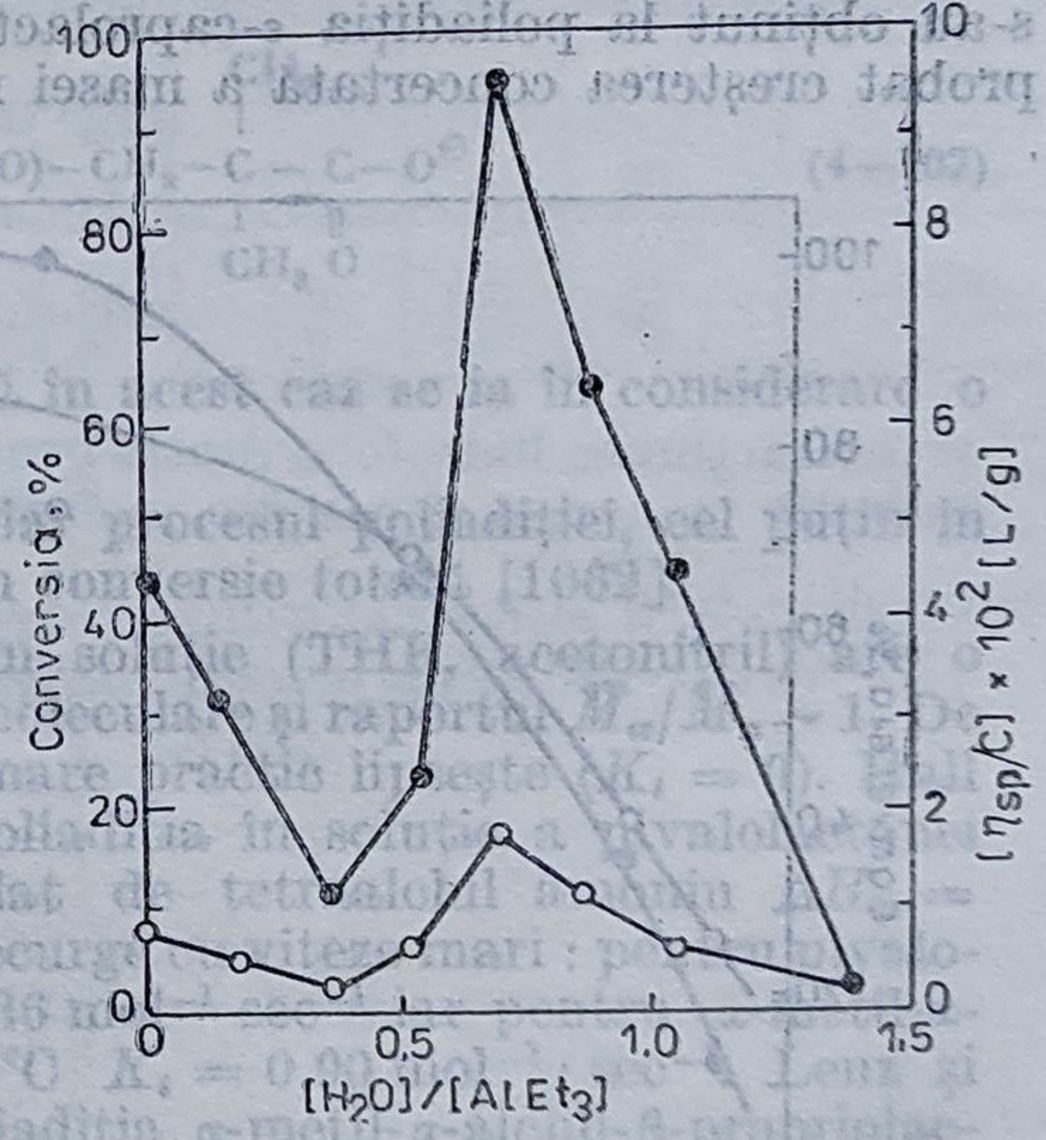
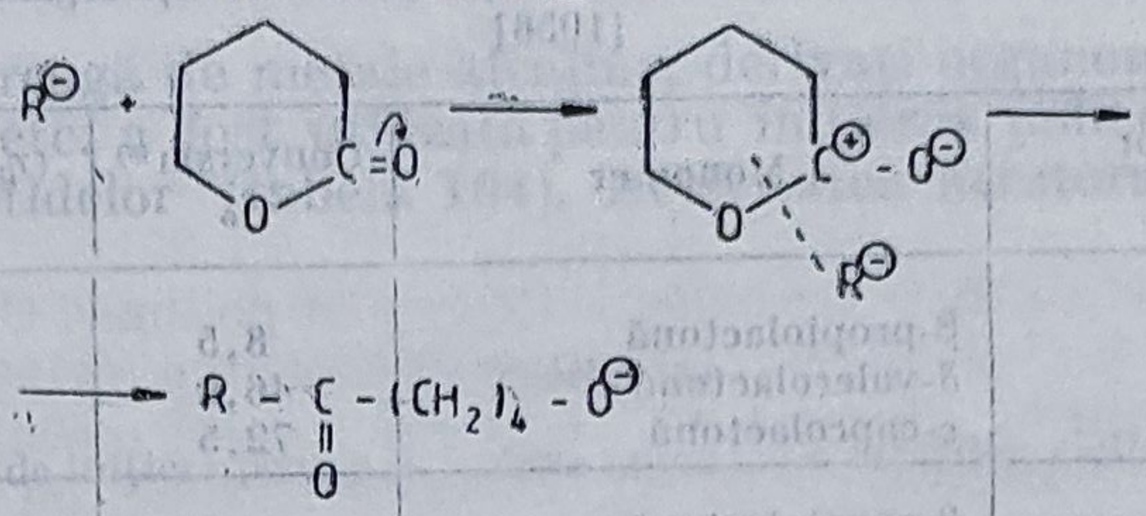


Fig. 82. — Dependenţa conversiei (o) şi a masei moleculare exprimate prin η_{sp}/c (●) de raportul molar $[H_2O]/[AlEt_3]$ la poliadiţia în masă a β-propiolactonei la 50°C [1056].

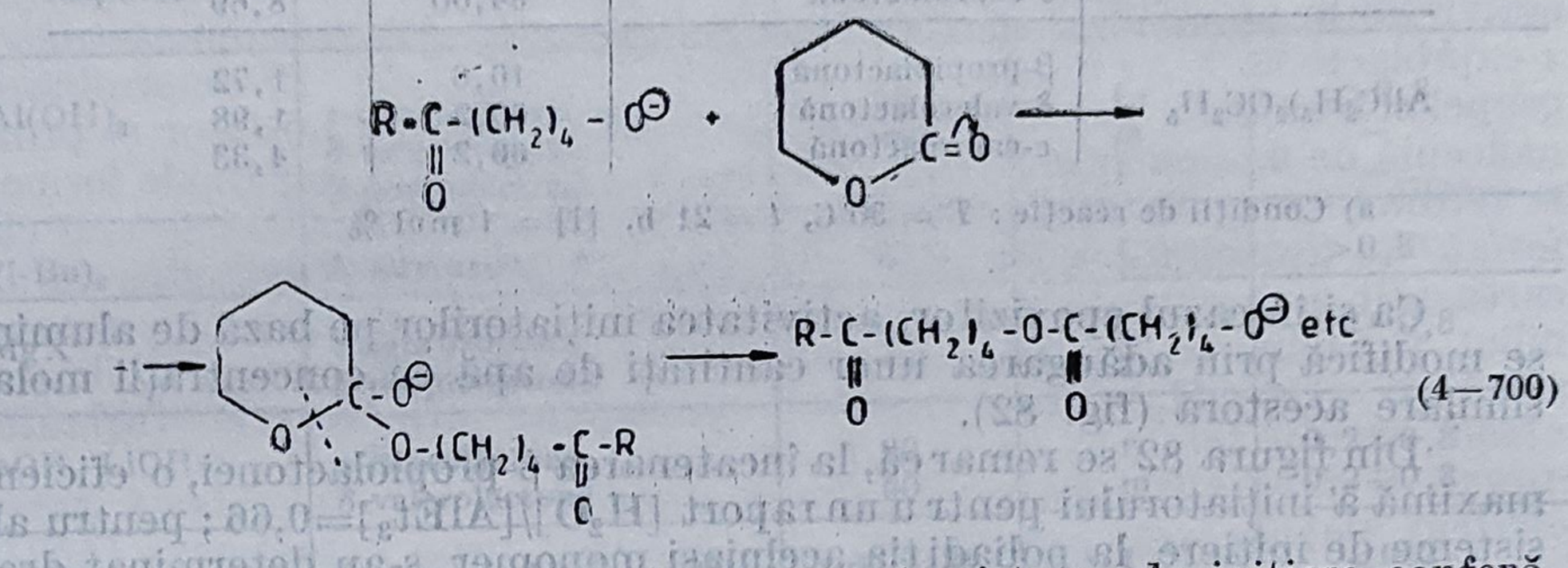
Cherdron şi col. [1055] propun în poliadiţia anionică a lactonelor tot un atac al iniţiatorului asupra atomului de carbon carbonilic, urmat de scindarea legăturii esterice $-O\not\leftarrow C(=O)-CH_2-$

Inițierea



(4—699)

Propagarea



(4—700)

În absența impurităților protice, unele sisteme de inițiere conferă procesului de încatenare caracteristica de „*poliadiție vie*", în care etapa de terminare lipsește. Primele date care indică un asemenea tip de reacții s-au obținut la poliadiția ε-caprolactonei inițiată de ZnR_2 [1050] și au probat creșterea concertată a masei moleculare și conversiei (figura 83)

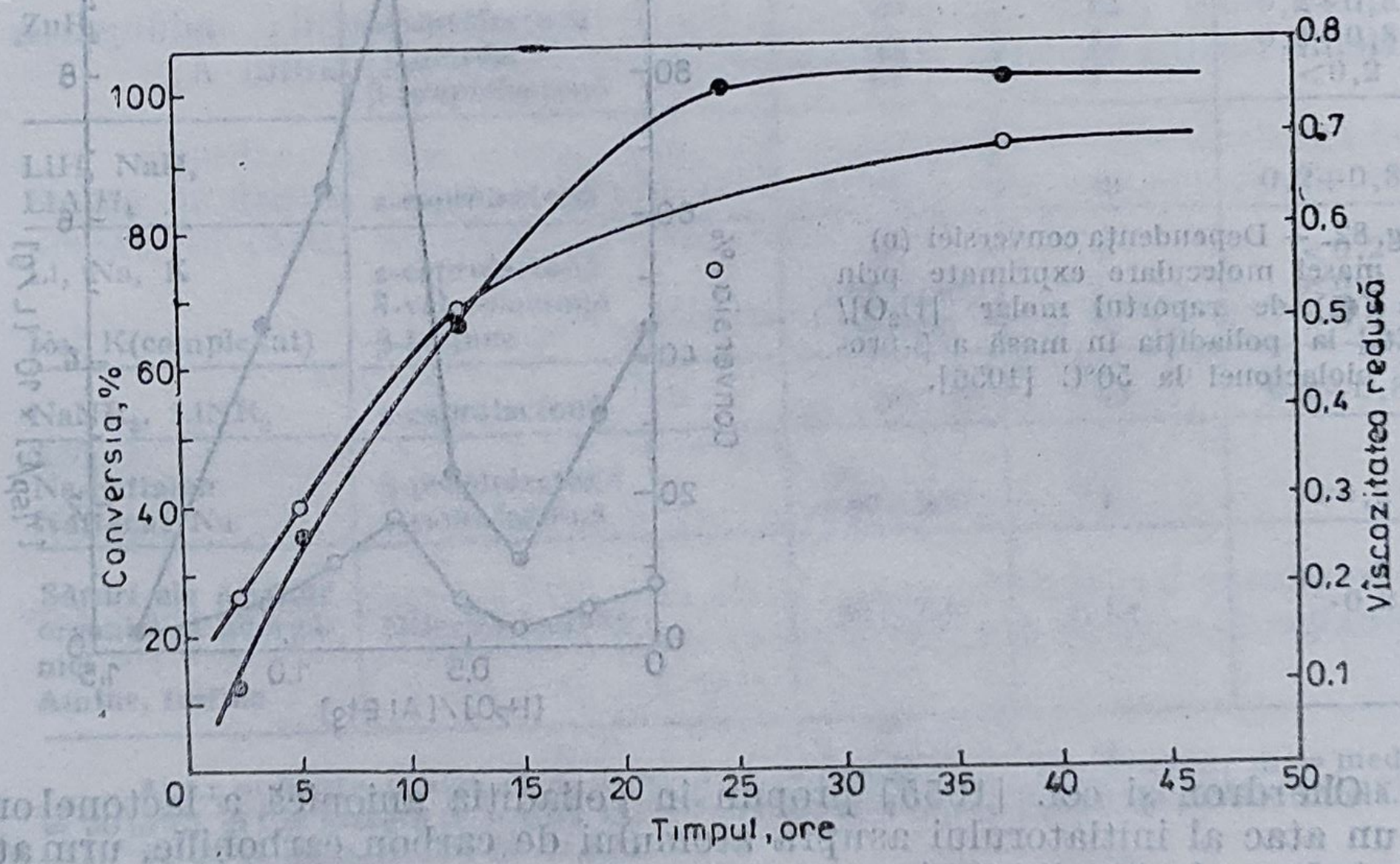
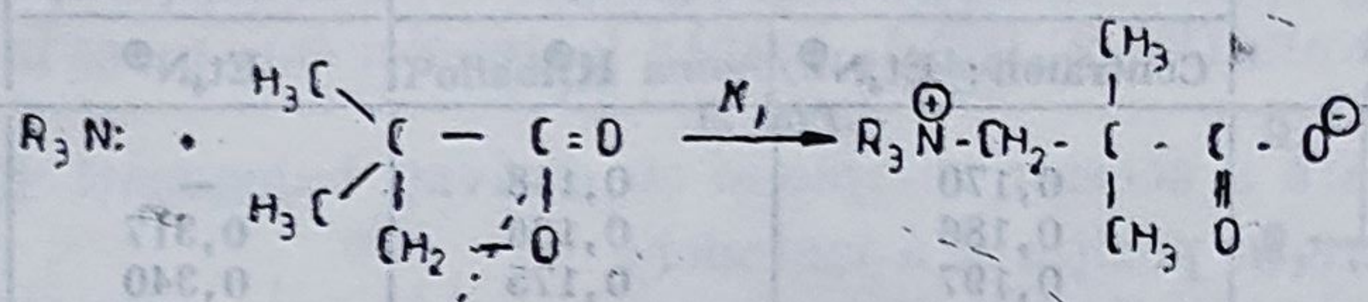


Fig. 83. — Poliadiția în benzen a ε-caprolactonei, la 60°C, inițiată de $Zn(C_4H_9)_2$.
Raport gravimetric solvent : monomer = 1 : 1.
Concentrația inițiatorului, 1 mol % față de lactonă. Variația în timp a masei moleculare exprimate prin vîscozitatea redusă (o) și a conversiei (●) [1050].

Adăugarea unor noi cantităţi de monomer conduce — după cum era de aşteptat — la valori şi mai mari ale maselor moleculare.

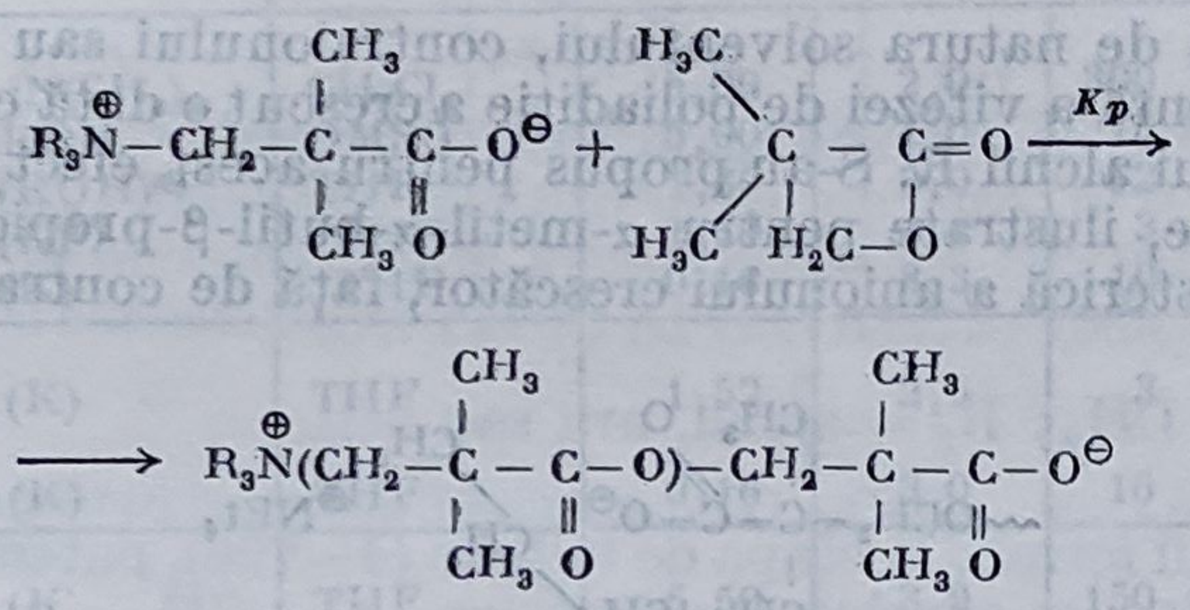
Rezultate similare au fost semnalate la poliadiţia α,α-dimetil-β-izopropiliden-β-lactonei cu ZnR_2 [1057]. Caracterul de poliadiţie „vie" necesită însă şi o distribuţie îngustă a maselor moleculare ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1{,}0$ [738, 739]). Dintre sistemele de iniţiere care conferă un caracter „viu" poliadiţiei anionice a lactonelor se disting aminele şi sărurile de tetraalchil amoniu [1026, 1031, 1058—1061]. La poliadiţia pivalolactonei (α,α-dimetil-β-propiolactona), de exemplu, Hall [1026] şi Beaman [1060] au propus un mecanism zwitterionic, care asigură propagarea prin ioni $-COO^-$, confirmat ulterior de Jaacks şi Mathes [1061]:

Iniţierea



(4-701)

Propagarea



(4—702)

De remarcat din ec. (4—701) că în acest caz se ia în considerare o scindare $-CH_2-O-$, alchil-oxigen.

Fosfinele se comportă similar, iar procesul poliadiţiei, cel puţin în cazul pivalolactonei, decurge rapid cu conversie totală [1062].

Poli(pivalolactona) sintetizată în soluţie (THF, acetonitril) are o distribuţie de tip Poisson a maselor moleculare şi raportul $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1$. De asemenea $K_i \simeq K_p$ iar etapa de terminare practic lipseşte ($K_t = 0$). Hall [1063—1064] a determinat pentru poliadiţia în soluţie a pivalolactonei iniţiată de acetat, benzoat sau pivalat de tetraalchil amoniu $\Delta H_p =$ $= 84$ kJ/mol (20 kcal/mol). Procesul decurge cu viteze mari : pentru pivalolactonă în acetonitril la 35°C $K_i = 0{,}36\ mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ iar pentru α-metil-α-propil-β-propiolactonă în THF la 35°C $K_i = 0{,}90\ mol^{-1} \cdot sec^{-1}$. Lenz şi col. [1027, 1031] au găsit pentru poliadiţia α-metil-α-alchil-β-propriolactonei iniţiată cu benzoat de tetrametilamoniu în THF la 37°C valori $K_p =$ $= 0{,}47 - 0{,}59\ mol^{-1} \cdot sec^{-1}$. Autorii arată că valoarea K_p, pentru aceeaşi lactonă, diferă funcţie de polaritatea solventului şi natura contraionului ($R_4N\oplus$ sau $K\oplus$) asociat anionului $C_6H_5-COO^\ominus$ din iniţiator (tabela 106).

Faptul că viteza de poliadiţie este mai mare în THF decît în DMSO (solvent cu constanta dielectrică mai mare) este explicat prin stabilizarea

anionului la solvatare datorită polarității ridicate a mediului :

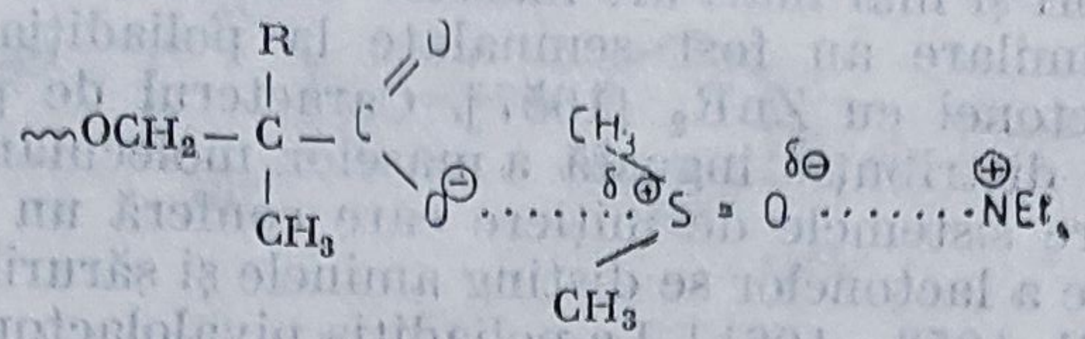
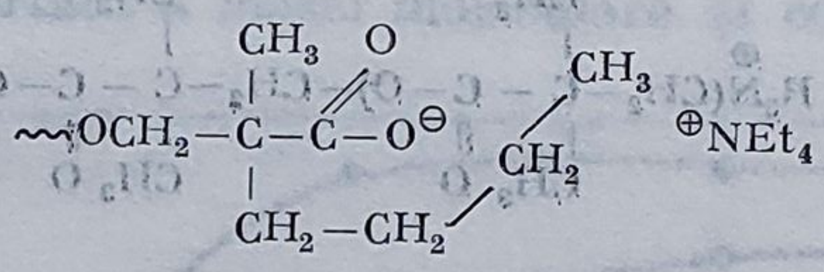


Tabela 106

Poliadiția anionică a α-metil-α-alchil-β-propiolactonelor [1027]

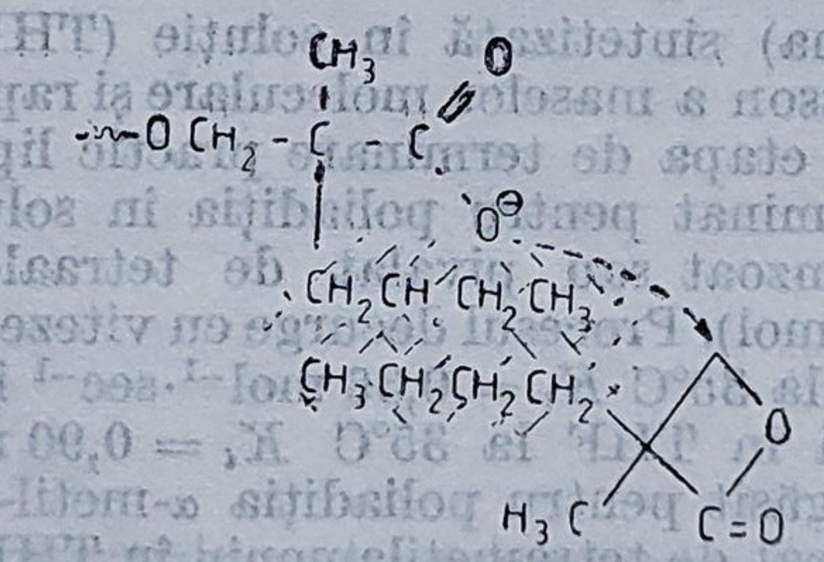
R	Valoarea aparentă, K_p(mol^{-1} sec^{-1})			
	Solvent : DMSO (22°C)		DMSO (37°C)	THF (37°C)
	Contraion : $Et_4N^{\oplus}$	$K^{\oplus}$	$Et_4N^{\oplus}$	$Et_4N^{\oplus}$
Metil	0,170	0,158	—	—
Etil	0,186	0,166	0,317	0,468
Izopropil	0,197	0,175	0,340	0,532
n-Butil	0,216	0,197	0,382	0,585

Indiferent de natura solventului, contraionului sau a temperaturii, constanta aparentă a vitezei de poliadiție a crescut o dată cu mărirea volumului radicalului alchil R. S-au propus pentru acest efect steric favorabil două mecanisme, ilustrate pentru α-metil-α-butil-β-propiolactonă, și anume : ecranarea sterică a anionului crescător, față de contraion, de către R



(4—703)

și interacțiunea hidrofobă dintre gruparea alchil a ultimei unități de monomer din macroion și cea din molecula lactonei ce se adiționează :



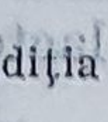
(4—704)

Ecranarea ionică mărește remarcabil activitatea metalelor alcaline la poliadiția lactonelor. Astfel, Jedlinski [1046] a obținut mase moleculare considerabile prin poliadiția anionică a β-lactonelor inițiată de Na sau K în THF în prezența unor agenți de complexare de genul eterilor coroană

sau criptaţilor (tabela 107). El propune următoarea schemă de formare a sistemului de iniţiere :

a. $K + THF \rightarrow K^{\circ}$ (în soluţie)

b. $K^{\circ} \rightleftharpoons K^{\oplus} + \overset{\ominus}{e}$ (solvatat)

c. $K^{\oplus} + EtCOR \rightleftharpoons$  , $K^{\oplus}$ complexat intern

d. $K^{\circ} + \overset{\ominus}{e} \rightleftharpoons K^{\ominus}$ (4—705)

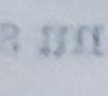
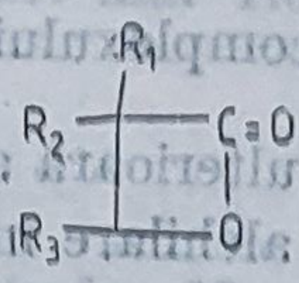
Cînd se stabileşte echilibrul (4—705)d, unica specie activă este $K^{\oplus}$ cu contrionul  complexat de criptat sau eterul coroană din soluţie.

Tabela 107

Poliadiţia anionică a β-lactonelor la 25°C

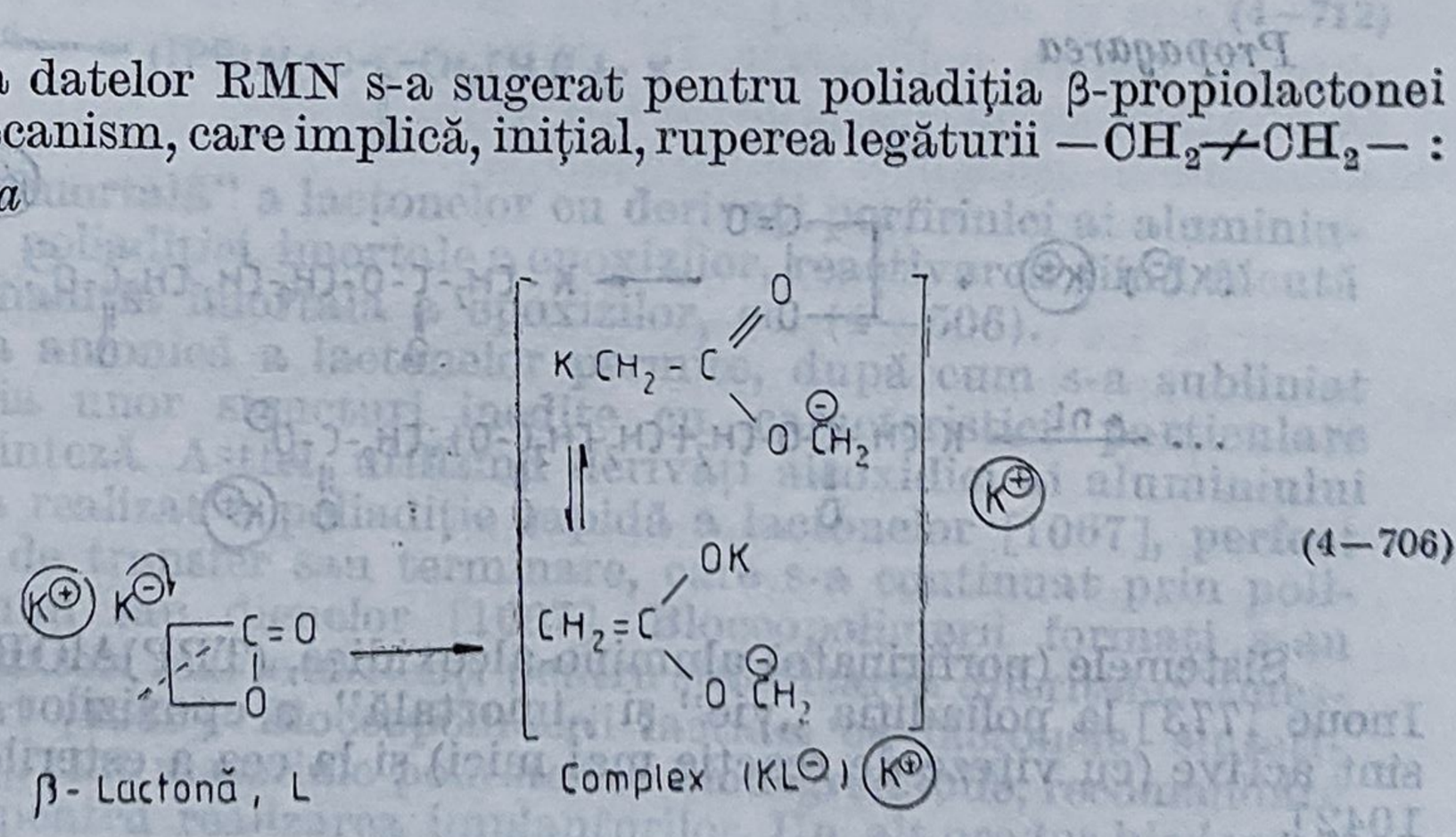


Monomer (L)	Iniţiator (I)	Solvent	$I_0 \times 10^2$ mol/L	L_0 mol/L	Timp h	Conv. %	$\overline{M}_n$
$R_1 = H$ $R_2 = H$ $R_3 = H$	$:N(CH_3)_3$	CH_2Cl_2	5,00	2,0	300	85	1 400
	KOH	DMSO	5,00	1,0	18	80	500
	(KOH)[a]	THF	1,60	3,0	12	84	10 000
	(K)[b]	THF	1,60	3,1	3	98	12 000
	(K)	THF	0,16	3,3	10	90	110 000
$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$ $R_3 = H$	(K)	THF	1,52	2,5	3	92	15 000
	(K)	THF	0,16	3,0	16	90	180 000
$R_1 = R_2 = H$ $R_3 = CH_3$	(K)	THF	5,50	3,9	150	85	56 000
	CH_3ONa	THF	5,80	5,8	360	0	—

[a] (KOH) = KOH + Et coroană (18 — crown — 6)
(K) = K + Et coroană (18 — crown — 6)

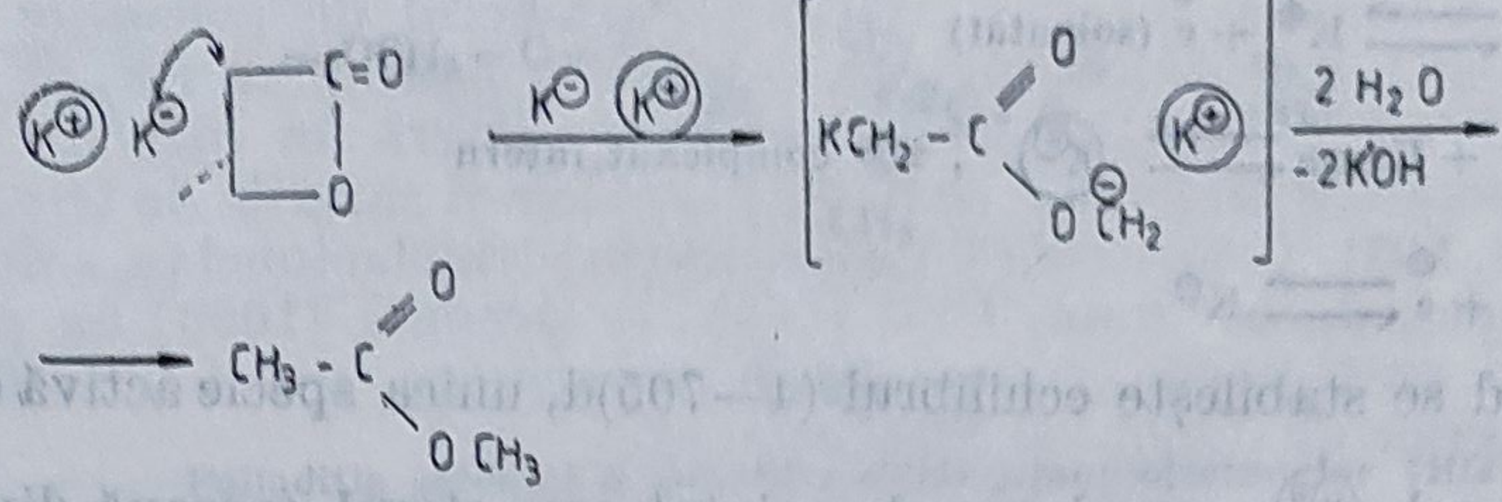
Pe baza datelor RMN s-a sugerat pentru poliadiţia β-propiolactonei următorul mecanism, care implică, iniţial, ruperea legăturii $-CH_2-\!\!\!\!\diagup\!\!\!\!-CH_2-$:

Iniţierea



β-Lactonă, L — Complex $(KL^{\ominus})K^{\oplus}$ (4—706)

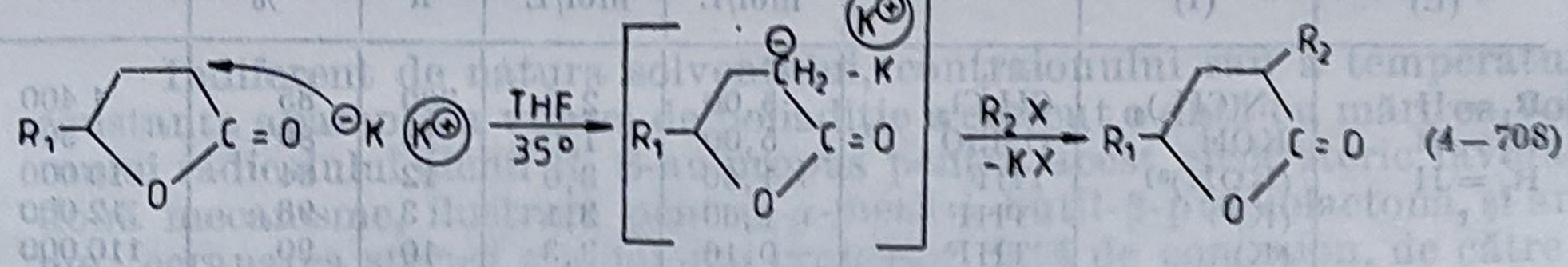
Complexul din (4—706) a fost evidenţiat de Jedlinski prin formarea acetatului de metil, adăugînd H_2O la un amestec echimolecular lactonă/$K^{\ominus}$:



(4—707)

Atacul anionului $K^{\ominus}$ la poziţia α din ciclu s-a dovedit indirect prin izolarea complexului ($KL^{\ominus}$) (K⊕) în cazul β-lactonelor care nu se încatenează.

Reacţia ulterioară a acestor complecşi cu derivaţi halogenaţi RX rezultă printr-o alchilare în poziţia α a lactonei :

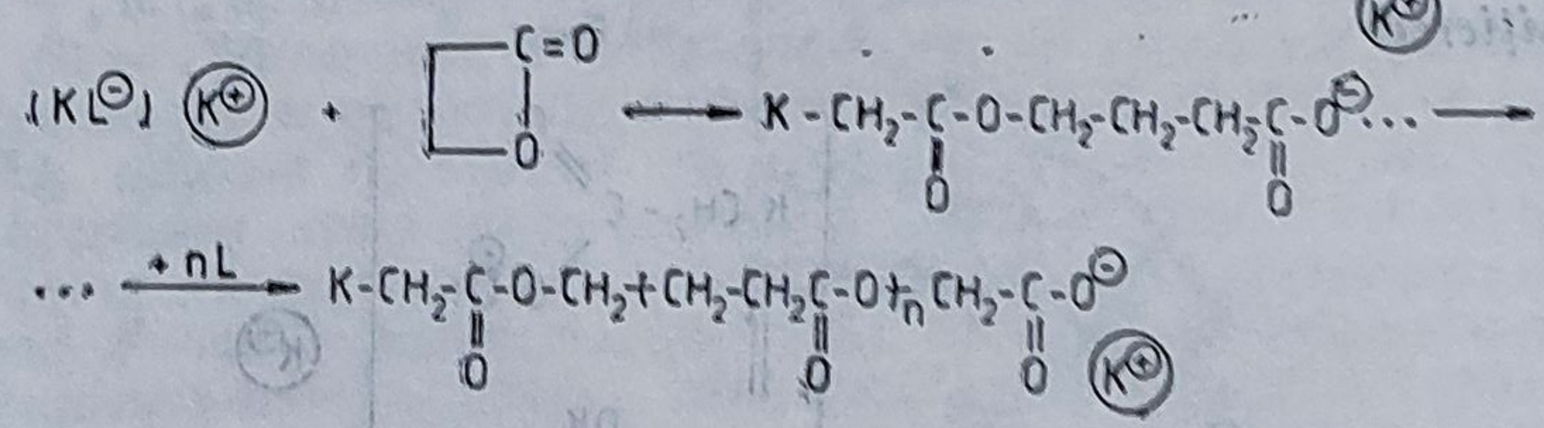


(4—708)

unde $R_1 = H$ sau CH_3; R_2 = alchil, aril sau acil.

Ionul carboxil format în etapa de iniţiere (4—706), puternic nucleofil, determină în continuare scindarea legăturilor —O—CH_2— sau —O—C—, cu preferinţă pentru legăturile oxigen-alchil (β), pe măsură ce creşte lanţul ($n \geqslant 8—10$) :

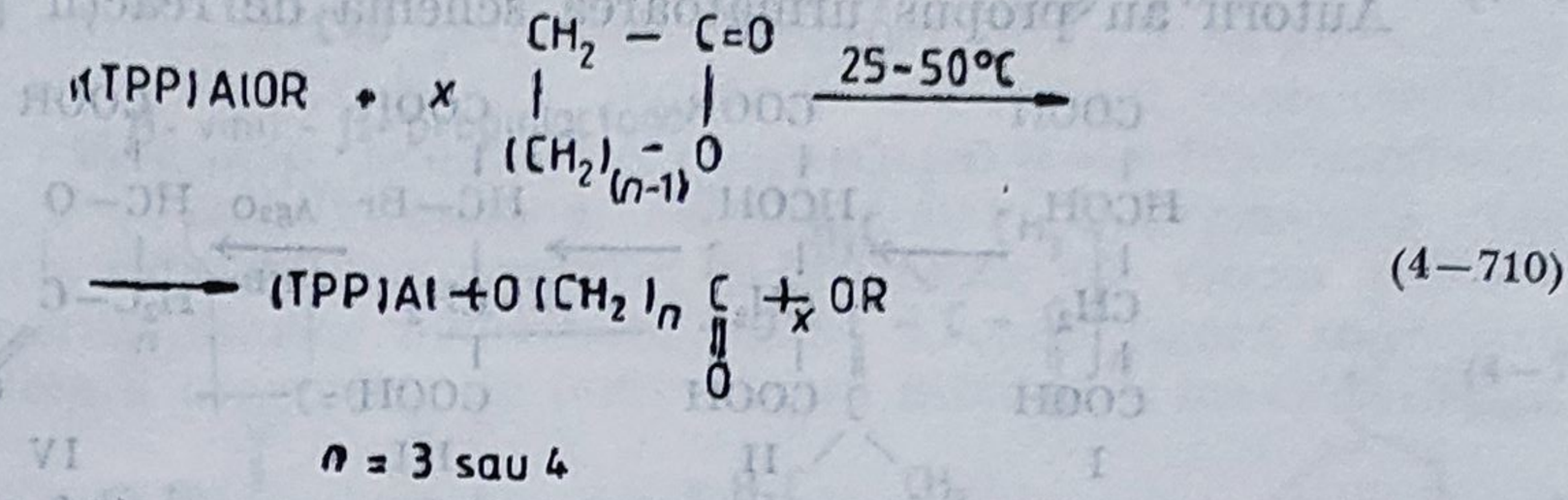
Propagarea



(4—709)

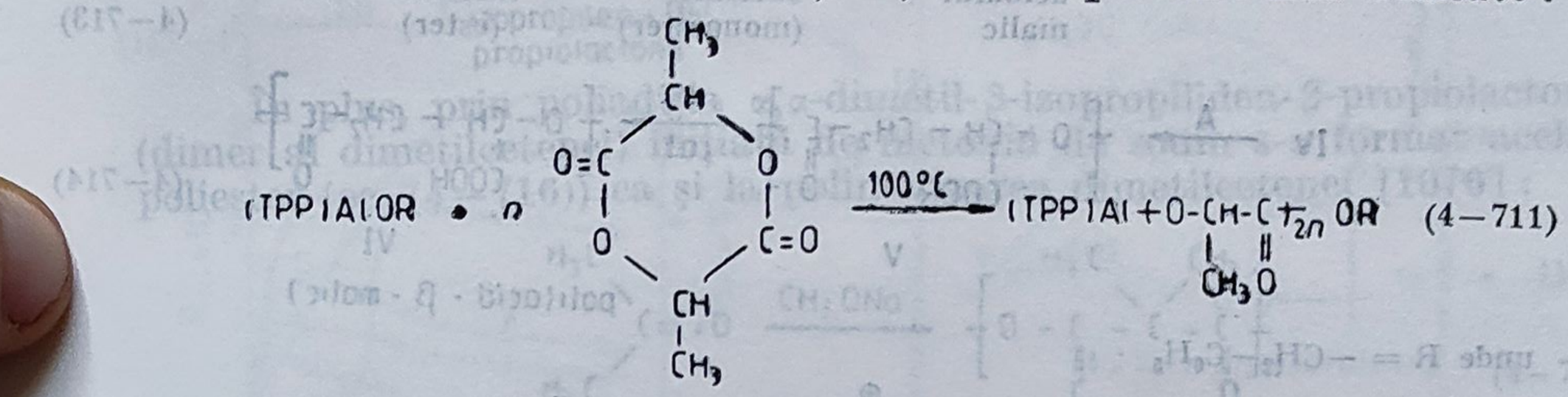
Sistemele (porfirinato) alumino-alcoxidice, (TPP)AlOR, utilizate de Inoue [773] la poliadiţia „vie" şi „imortală" a epoxizilor (vezi cap. B) sînt active (cu viteze de reacţie mai mici) şi la cea a esterilor ciclici [773, 1042].

Poliadiţia δ- şi ε-lactonelor decurge prin deschiderea ciclului la legătura $-O\!\!\nearrow\!\!-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ iar specia crescătoare este alcoxidică :



(4—710)

Reacţia lactidei are loc similar, deşi la temperaturi mai ridicate :

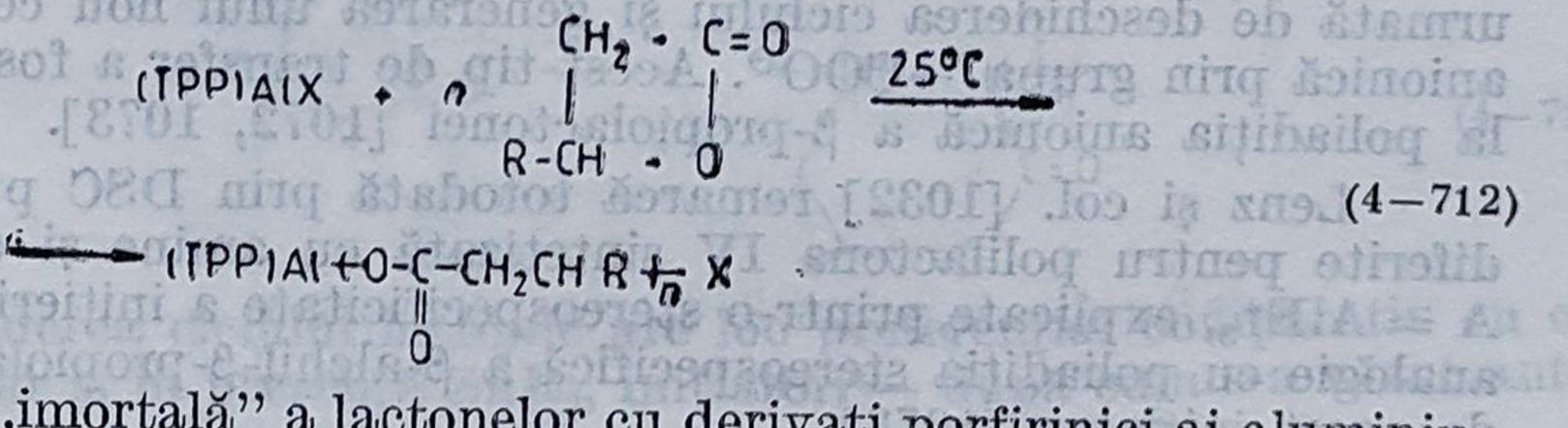


(4—711)

Capacitatea de creştere a porfirinato-alcoxizilor este mică la poliadiţia β-lactonelor. Iniţiatori eficienţi s-au dovedit a fi însă alţi derivaţi porfirinici ai aluminiului, de genul clorurilor, (TPP)AlCl, fenoxizilor, $(TPP)AlOC_6H_5$ şi carboxilaţilor (TPP) Al O C R [773, 1065]. Ciclul lactonic

$$\overset{\overset{O}{\|}}{C}$$

se scindează în aceste cazuri la legătura $-O\!+\!CH_2-$ iar specia crescătoare este carboxilică :



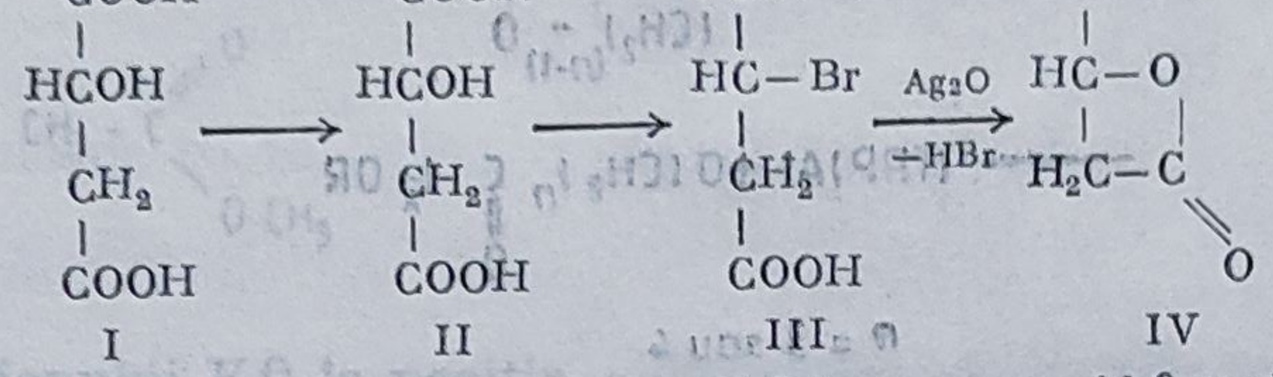
(4—712)

Poliadiţia „imortală" a lactonelor cu derivaţi porfirinici ai aluminiului este similară poliadiţiei imortale a epoxizilor, reactivarea fiind făcută cu HCl (vezi poliadiţia imortală a epoxizilor, ec. (4—506).

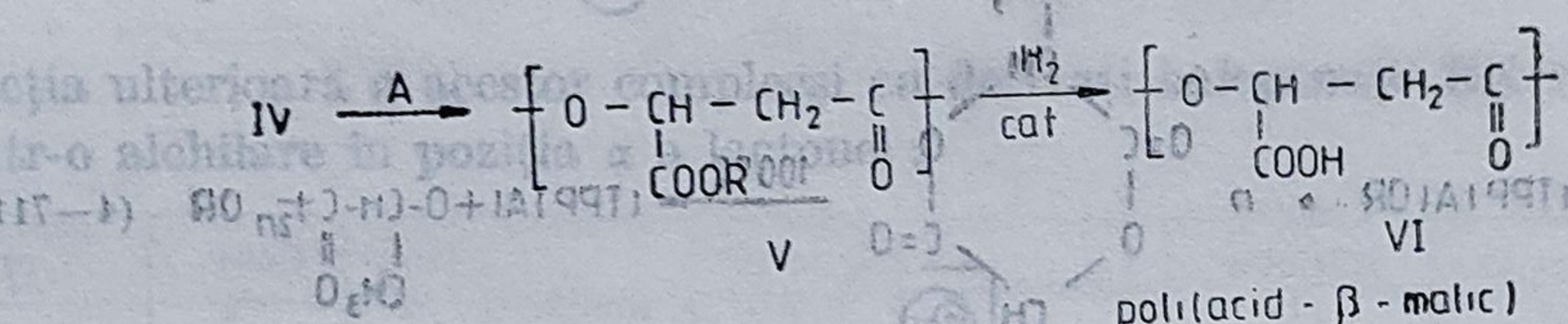
Incatenarea anionică a lactonelor permite, după cum s-a subliniat anterior, ingineria unor structuri inedite cu caracteristici particulare controlate prin sinteză. Astfel, utilizînd derivaţi alcoxidici ai aluminiului [1066], Teyssié a realizat o poliadiţie rapidă a lactonelor [1067], perfect lipsită de reacţii de transfer sau terminare, care s-a continuat prin polimerizarea stirenului sau dienelor [1067]. Bloccopolimerii formaţi s-au dovedit a fi emulgatori foarte eficienţi pentru stabilizarea diferitelor amestecuri de polimeri [1068]. Bloccopolimerii lactidei cu lactonele, sintetizaţi similar [1069], sînt materiale poliesterice biodegradabile, recomandate de autor [1070] pentru realizarea implanturilor. Un alt produs biodegradabil, bine tolerat de organism, este poli(acidul-β-malic), sintetizat din

poli(β-lactona) sa de către Lenz și col. [1032—1034]. Poliacidul, mai ales dacă se degradează hidrolitic la enantiomerul L (—) al acidului malic, trebuie să fie metabolizat în întregime în compuși netoxici, deoarece acidul malic este un intermediar în ciclul oxidării aminoacizilor [1034, 1071].

Autorii au propus următoarea schemă de reacții [1032, 1034]:



(4—713)



(4—714)

unde $R = -CH_2-C_6H_5$

$$A = {}^{\ominus}O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \text{ (betaina)},\ \ddot{N}Et_3,\ AlEt_3$$

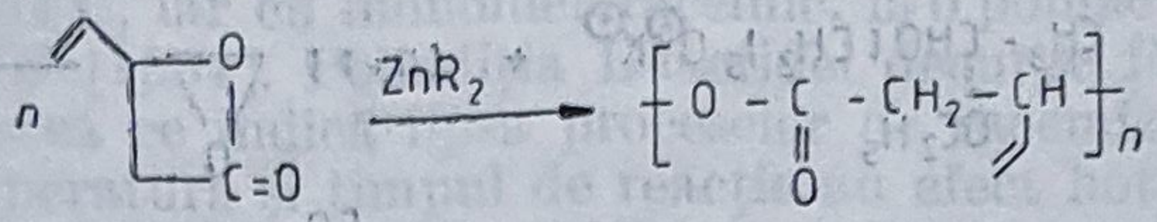
Deși, în condițiile unei poliadiții anionice „vii" ar fi trebuit să se obțină polimeri cu $\bar{M} \sim 200\,000$, dirijat prin raportul [lactonă]/[I], s-au format polilactone cu $\bar{M}_n(\text{max.}) = 50\,000$ și $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1{,}3 \div 1{,}7$, ceea ce indică existența unui puternic proces de transfer de lanț. Autorii au propus pentru o asemenea reacție eliminarea $H^{\oplus}$ (poziția α din monomer), urmată de deschiderea ciclului și generarea unui nou centru de inițiere anionică prin grupa $-COO^{\ominus}$. Acest tip de transfer a fost sugerat inițial la poliadiția anionică a β-propiolactonei [1072, 1073].

Lenz și col. [1032] remarcă totodată prin DSC puncte de topire diferite pentru polilactona IV sintetizată cu amine și cea pentru care $A = AlEt_3$, explicate printr-o stereospecificitate a inițierii cu $AlEt_3$, prin analogie cu poliadiția stereospecifică a β-alchil-β-propiolactonelor indusă de acest inițiator [1073].

Poliadiția lactonelor cu atomi de carbon asimetrici nu este stereoelectivă. De exemplu, amestecurile racemice de α,α-dialchil β-lactone au condus prin poliadiție, inițiată de benzoat de tetrahexil amoniu în THF, la compuși macromoleculari cu o microstructură atactică, fără activitate optică [1074], în timp ce poliadiția izomerilor optic activi ai β-metil-ε-caprolactonei, δ-metil-ε-caprolactonei și γ-metil-ε-caprolactonei, inițiată de sistemul $Al(i\text{-}Bu)_3/H_2O$ la —78°C are drept rezultat polimeri cu masă moleculară înaltă, optic inactivi [1050]. Probabil că inițierea poliadiției lactonelor (izomer L sau D) cu inițiatori ce dispun de centri de chiralitate este singura cale de sinteză a poliesterilor optic activi derivați din acestea.

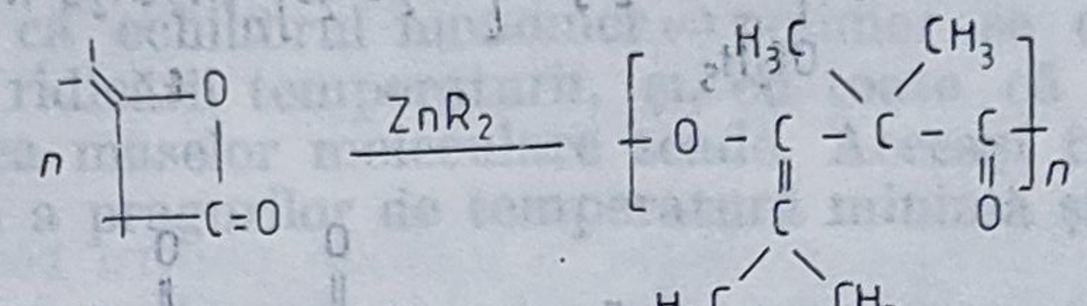
Deschiderea ciclului lactonic, în cazul inițierii anionice, este uneori preferată polimerizării dublelor legături, dacă monomerul e nesaturat. Astfel, Ohse și Cherdron [1075] au raportat existența în spectrele IR a

grupei vinilice la polimerii sintetizați din următoarele β-lactone substituite cu ZnR_2 drept inițiator :



(4—715)

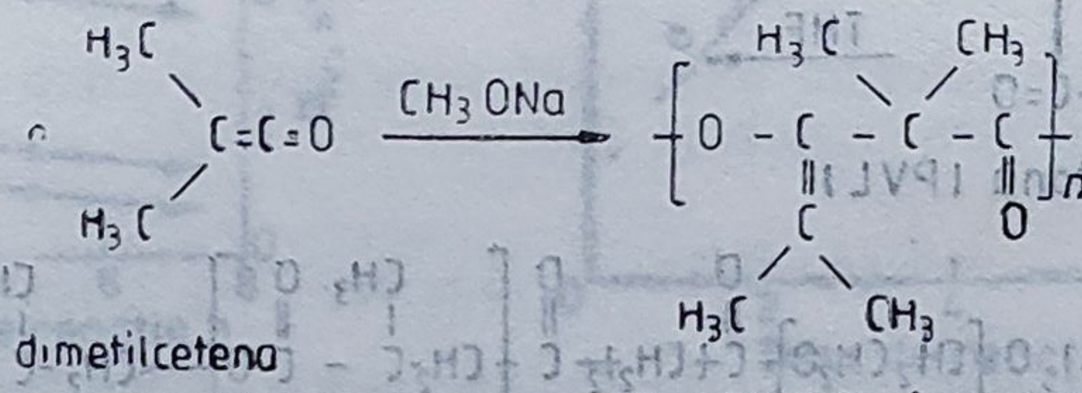
β-vinil-β-propiolactona



(4—716)

α,α-dimetil-β-izopropilen-β-propiolactona

În plus, prin poliadiția α,α-dimetil-β-izopropiliden-β-propiolactonei (dimer al dimetilcetenei) inițiată de metoxid de sodiu s-a format același poliester (ec. (4—716)) ca și la polimerizarea dimetilcetenei [1076] :

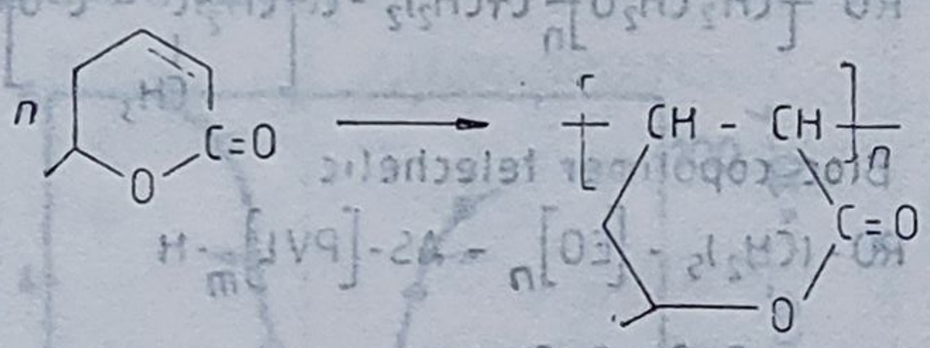


(4—717)

dimetilcetena

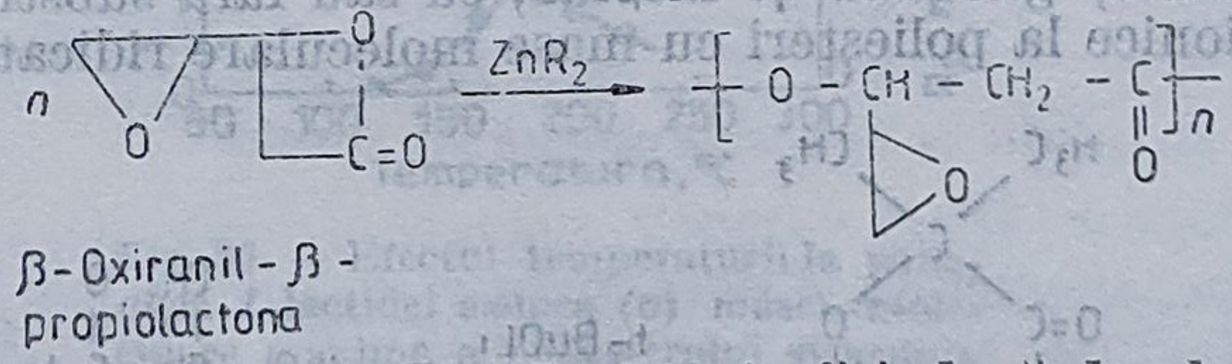
Poliesterul obținut din dimer are $T \sim 200°C$ și regenerează lactona la încălzire (250°C) [1076].

Lactona acidului 5-hidroxi-2-hexenoic polimerizează exclusiv prin intermediul dublei legături în prezența amidurilor sau compușilor organometalici [1077] :



(4—718)

Deschiderea ciclului lactonic are loc preferențial comparativ cu cel oxiranic, chiar și în prezența ZnR_2, inițiatori — după cum s-a văzut anterior — foarte activi pentru încatenarea epoxizilor [1075] :

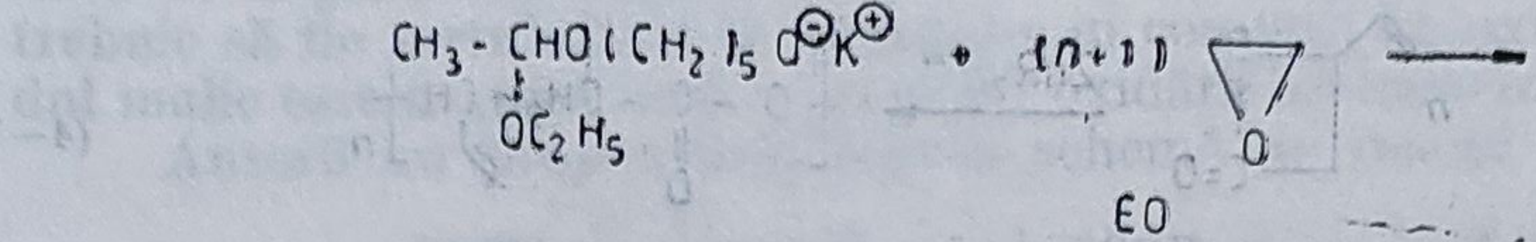


(4—719)

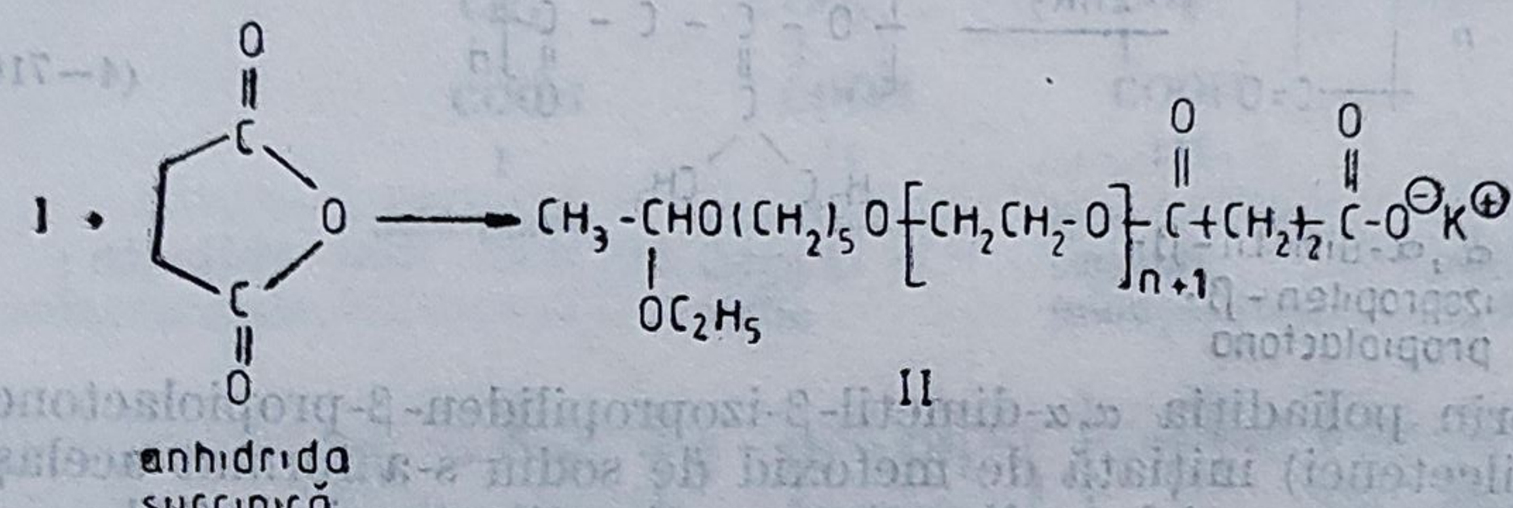
β-Oxiranil-β-propiolactona

Poliadiția anionică a lactonelor poate fi indusă de alcoxizi, derivați din recția anionică a expoxizilor, dar spre a evita procesele secundare semnalate la poliadiția lactonelor inițiată de ionii alcoxi, $RO^{\ominus}$ [1026, 1031, 1078], se preferă transformarea acestora în ioni carboxil, $R—COO^{\ominus}$. Reacțiile ce urmează exemplifică această schemă pentru sinteza unor telechelomeri (i.e. polimeri cu grupe funcționale la capetele lanțurilor,

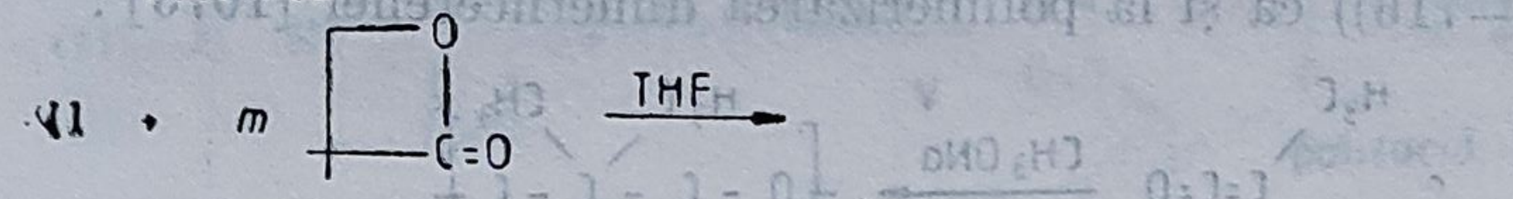
în limba greacă „telos“ = departe și „chelos“ = capăt) plecînd de la epoxizi și lactone [1079—1082]:

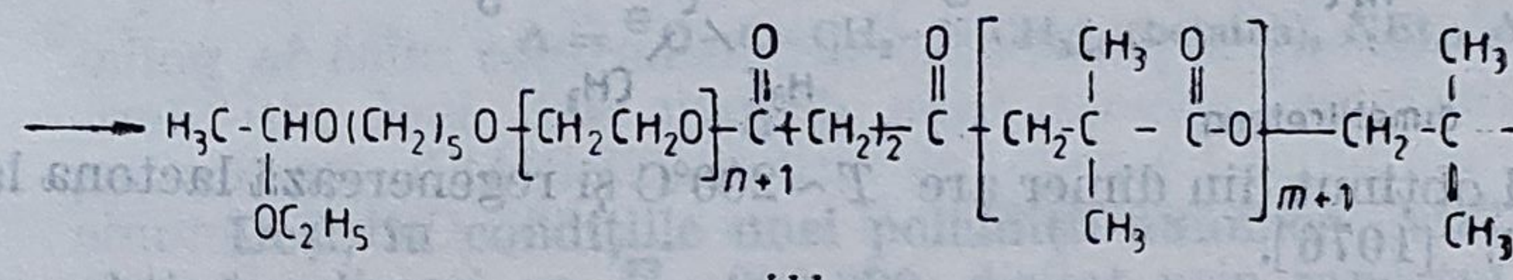


(4—720)

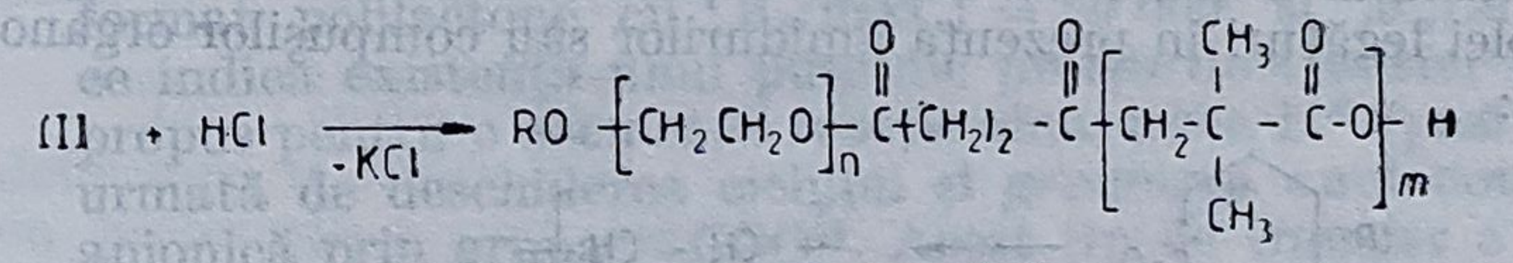


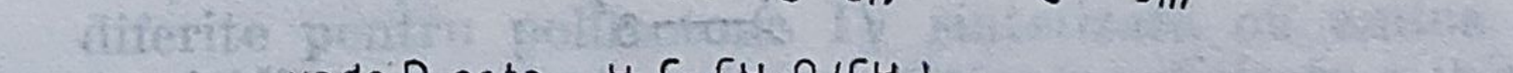
(4—721)





(4—722)





(4—723)

Similar lactonelor, glicolida și lactida, cu sau fără substituenți, conduc în condiții anionice la poliesteri cu mase moleculare ridicate [1083]:

(4—724)

S-a demonstrat că stereoizomerii lactidelor se comportă diferit la încatenare. Astfel, poliadiţia L-lactidei sau a unui amestec racemic DL iniţiată de 2-etilhexanoat de Sn II conduce în primul caz la un polimer $\overline{M}_w \sim 10^5$ şi $T_t = 124°C$, iar cu monomer racemic, la o polilactidă cu $\overline{M}_w \sim$ $\sim 10^4$ şi $T_t = 97{,}5°C$ [1084]. Poliadiţia L-lactidei decurge fără afectarea activităţii optice, ceea ce indică lipsa proceselor de racemizare în etapa de propagare. Temperatura şi timpul de reacţie au efect hotărîtor asupra maselor moleculare (fig. 84 şi 85), indiferent de natura monomerului, reflectînd astfel paralelismul reacţiilor de încatenare şi de depolimerizare. Figura 86 atestă că echilibrul monomer ⇌ polimer se deplasează spre stînga, pe măsura ridicării temperaturii, şi, cu toate că viteza poliadiţiei creşte, valoarea maselor moleculare scade. Aceeaşi figură sugerează existenţa în sistem a pragurilor de temperatură minimă şi maximă (T_{podea} şi T_{plafon}).

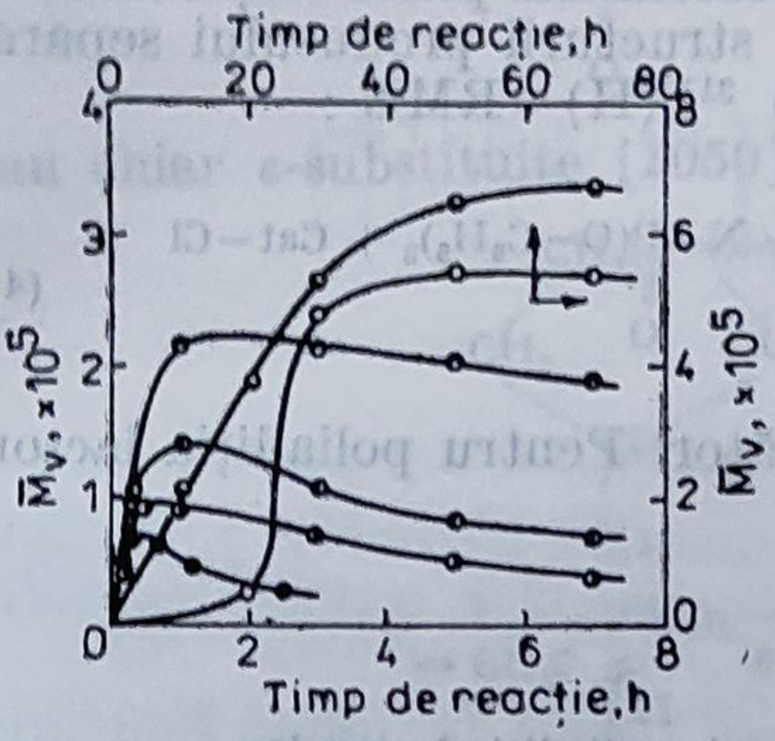


Fig. 84. — Influenţa temperaturii şi a timpului de reacţie asupra masei moleculare pentru poliesterul obţinut prin poliadiţia în masă a *L*-lactidei: (○) 120°C, (◒) 140°C, (◓) 160°C, (◐) 180°C, (◑)200°C, (◒) 220°C [1084].

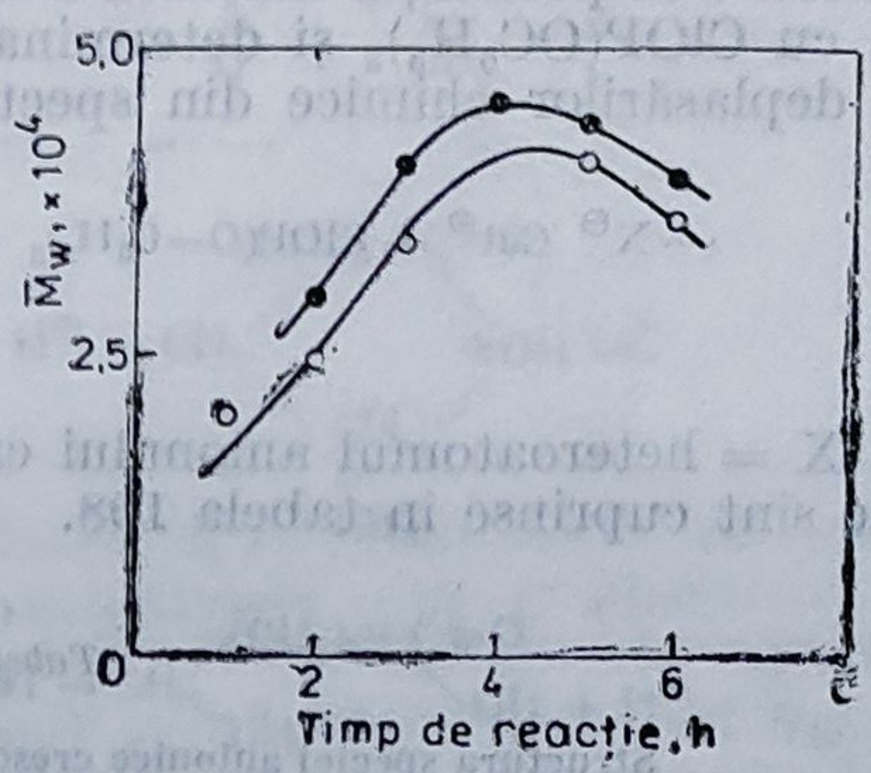


Fig. 85. — Influenţa temperaturii şi a timpului de reacţie asupra masei moleculare la poliesterul obţinut prin poliadiţia în masă a unui amestec racemic *D*, *L* lactidă: (●) 180°C şi (o) 200 C [1084].

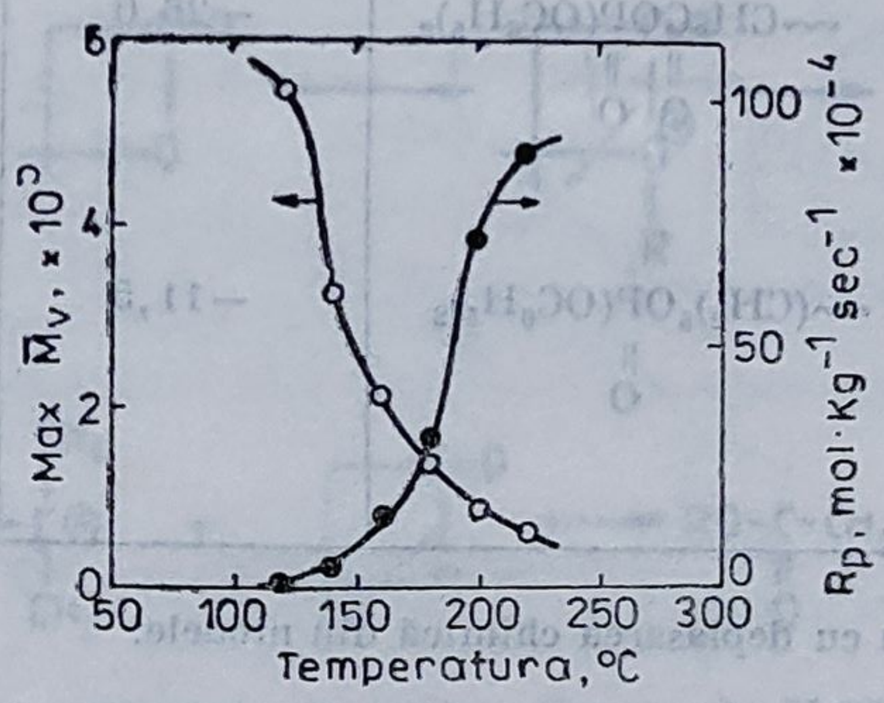


Fig. 86. — Efectul temperaturii la poliadiţia *L*-lactidei asupra (o) masei moleculare maxime a poliesterului şi asupra (●) vitezei de reacţie [1084].

Poliesterii derivaţi din lactide sau glicolide sînt bine toleraţi de organismul uman [1084]. Copoliesterii obţinuţi prin copoliadiţia lactidei cu lactone [1085—1088] se prezintă ca materiale cristaline, filabile, valo-

rificate drept fire chirurgicale absorbabile. Cristalinitatea copolimerilor, de exemplu a celui sintetizat din lactidă și ε-caprolactonă în prezența sistemului octoat de Sn^{II}/1,6-hexandiol, crește o dată cu conținutul de lactidă [1088].

Referitor la deschiderea ciclului în poliadiția anionică a esterilor ciclici, se cunoaște că aceasta depinde de natura (bazicitatea) monomerului, felul substituenților și, nu în ultimul rînd, de tensiunea Baeyer.

Exemplele prezentate în acest subcapitol cuprind structuri derivate din scindarea a două legături: $-O\not-CH_2-$, oxigen-alchil și $-O\not-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, oxigen-acil.

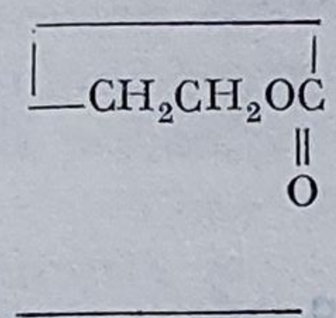
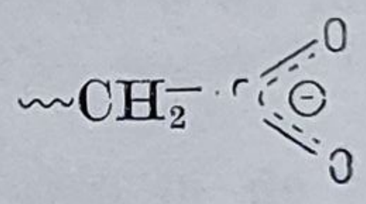
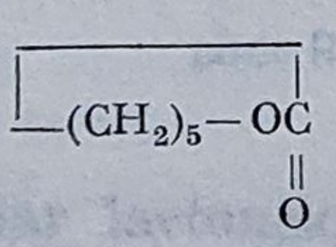
Penczek [1089] a elaborat o metodă pentru recunoașterea speciei crescătoare la poliadiția anionică a heterociclurilor prin reacția macroanionului cu $ClOP(OC_6H_5)_2$ și determinarea structurii produsului separat pe baza deplasărilor chimice din spectrele $^{31}P(H)-RMN$:

$$\sim X^{\ominus}\ Cat^{\oplus} + ClOP(O-C_6H_5)_2 \rightarrow \sim X-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(O-C_6H_5)_2 + Cat-Cl \qquad (4-725)$$

unde X = heteroatomul anionului crescător. Pentru poliadiția lactonelor datele sînt cuprinse în tabela 108.

Tabela 108

Structura speciei anionice crescătoare la poliadiția lactonelor

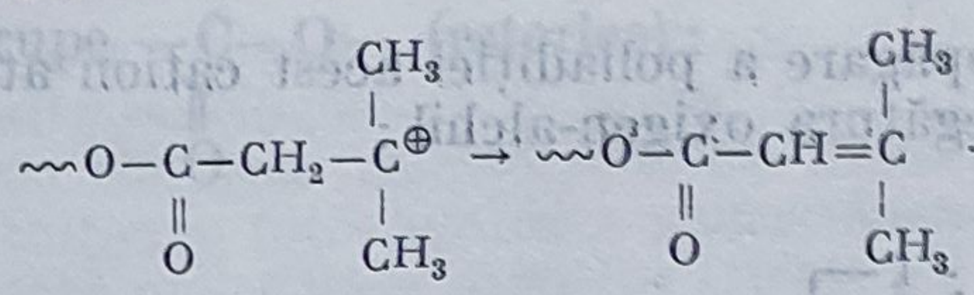
Monomer	Produsul de reacție cu $ClOP(OC_6H_5)_2$	$\delta^{31}P$ ppm	Specia crescătoare[a)]
	$\sim CH_2COP(OC_6H_5)_2$	−26,0	$\sim CH_2^-$ 
	$\sim(CH_2)_5OP(OC_6H_5)_2$	−11,5	$\sim CH_2-O^{\ominus}$

a) prin comparație cu deplasarea chimică din modele.

În baza acestor deplasări înregistrate în spectrele RMN ale compușilor de poliadiție reacționați cu $ClOP(PC_6H_5)_2$ și prin comparație cu cele din spectrele unor modele, autorul consideră că β-propiolactona deschide ciclul prin scindarea legăturii $-O\not-CH_2-$ iar ε-caprolactona, prin desfacerea legăturilor $-O\not-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ [1089].

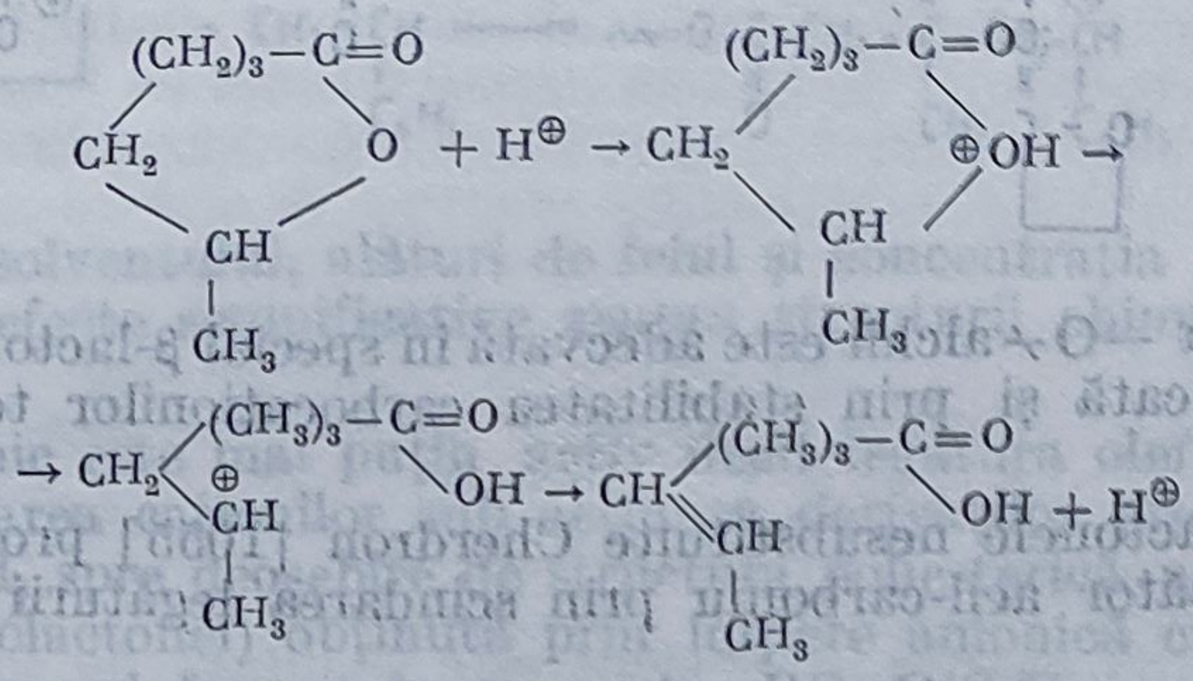
C.2. *Poliadiția cationică a esterilor ciclici*

Încatenarea lactonelor și lactidelor prin mecanisme cationice decurge în prezența acizilor Brönsted și Lewis, de ex. H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, CF_3COOH, $CH_3CO-ClO_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, BF_3, BCl_3, $SnCl_4$ etc. Datorită proceselor de transfer la care pot participa chiar heteroatomii din lanțurile inerte sau cu macrocationi crescători (vezi poliadiția cationică a epoxizilor) masele moleculare sînt mult inferioare celor realizate în condițiile unei inițieri anionice, iar $\overline{M}_w/\overline{M}_n \gg 1$. În plus, poliadiția cationică este caracterizată prin existența etapei de terminare care implică expulzarea unui proton, în particular în cazul lactonelor ω-substituite:



(4—726)

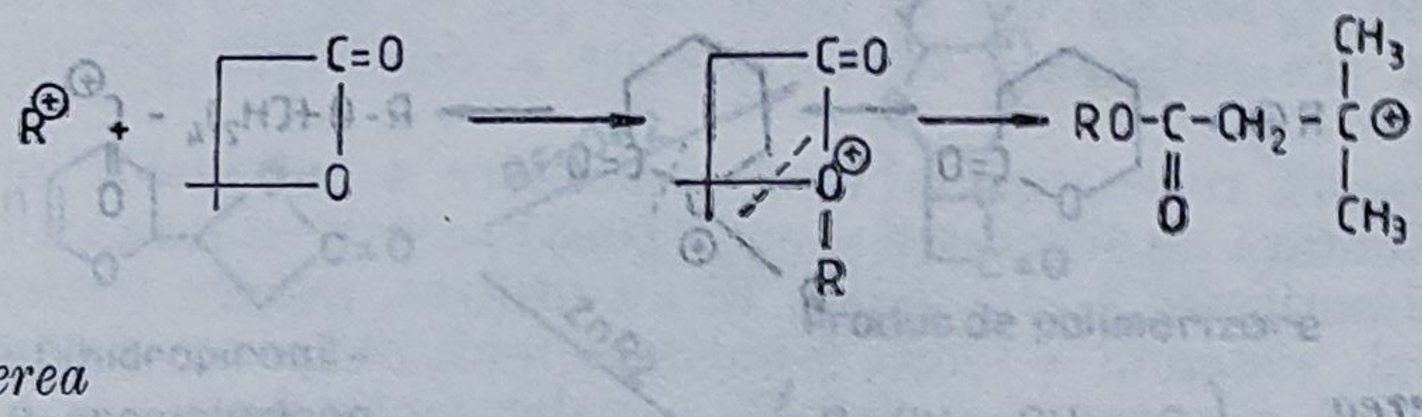
sau chiar ε-substituite [1050]:



(4—727)

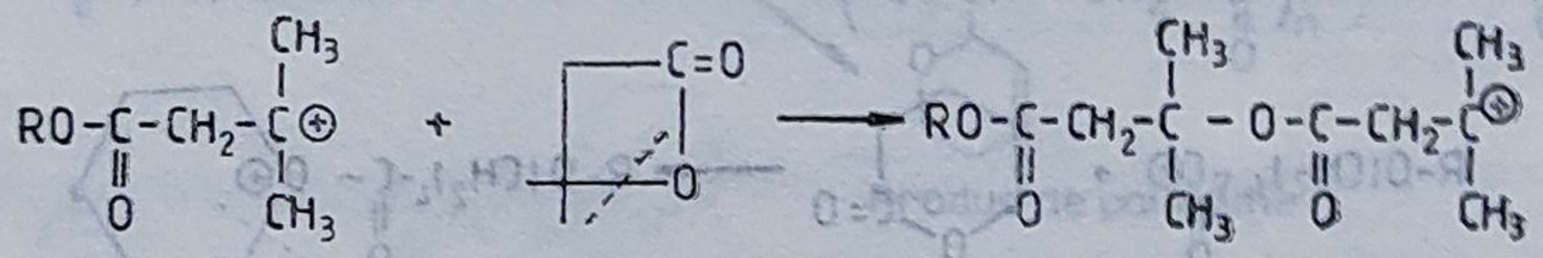
Aceste reacții de terminare presupun o structură a macrocationului crescător conformă cu scindarea la încatenare a legăturii oxigen-alchil:

Inițierea:



(4—728)

Creșterea



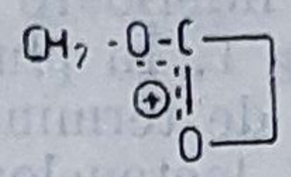
(4—729)

Așa cum s-a arătat la început, Penczek [1089] a analizat prin RMN produsul reacției macrocationului crescător cu PR_3 în poliadiția heterociclurilor:

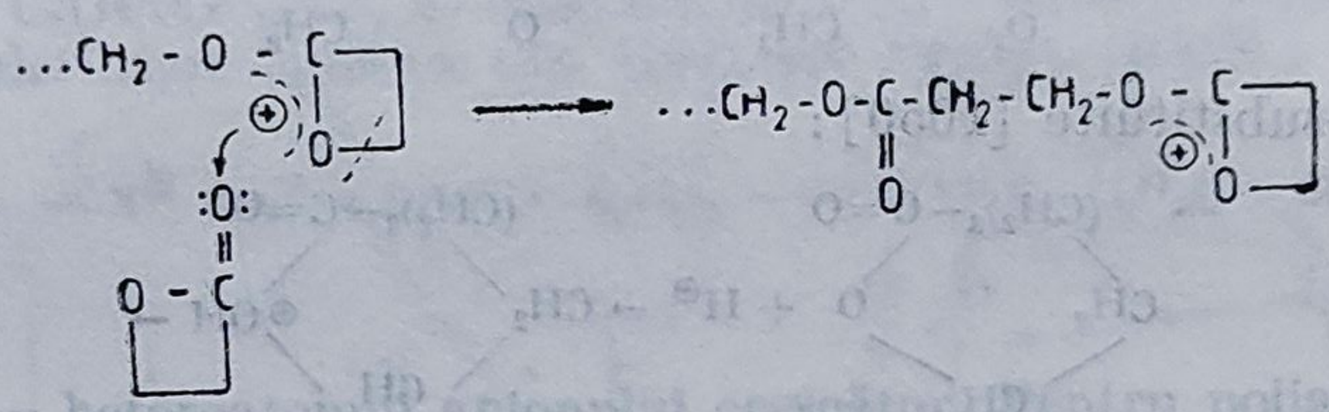
(4—730)

Pentru cazul β-propiolactonei, el a evidenţiat blocarea cationului cu trifenil fosfină şi formarea la capetele lanţurilor a ionului fosfoniu $\sim\!\!\sim CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2P^{\oplus}(C_6H_5)_3$ cu o deplasare chimică $\delta^{31}P = -23{,}4$ ppm.

Specia activă la poliadiţia acestei lactone este în consecinţă cationul



În etapa de propagare a poliadiţiei acest cation atacă o unitate de monomer, scindînd legătura oxigen-alchil :

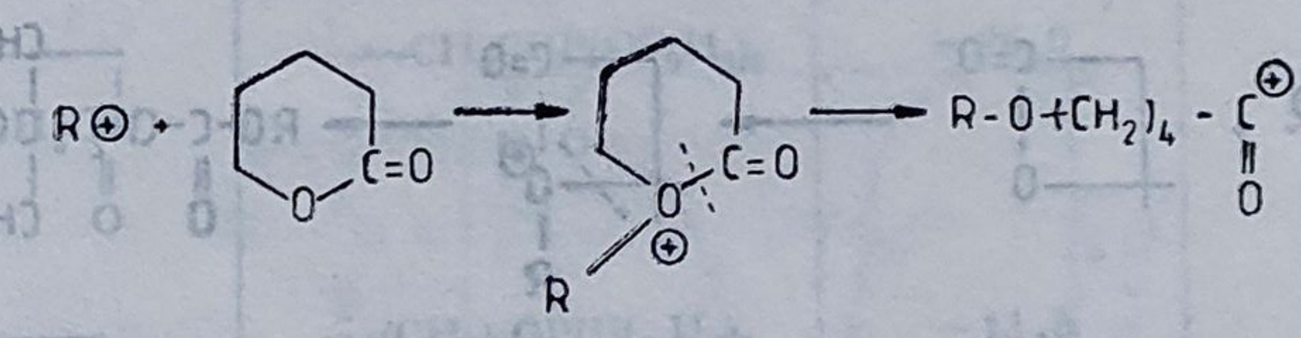


(4—731)

Scindarea —O≠alchil este adecvată în special β-lactonelor β, β-disubstituite. justificată şi prin stabilitatea carbocationilor terţiari, conform ec. (4—728).

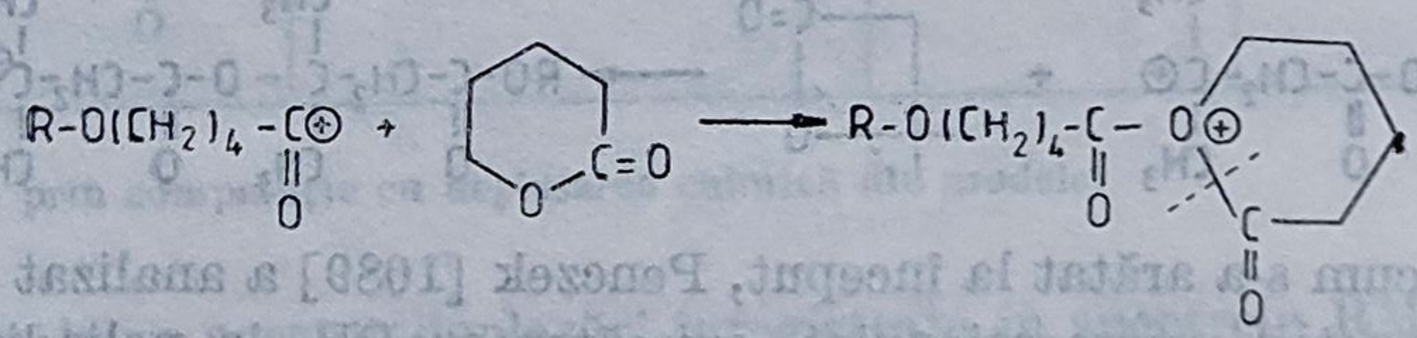
Pentru lactonele nesubstituite Cherdron [1055] propune generarea unui ion crescător acil-carboniu prin scindarea legăturii —O≠C— care asigură propagarea :

Iniţierea



(4—732)

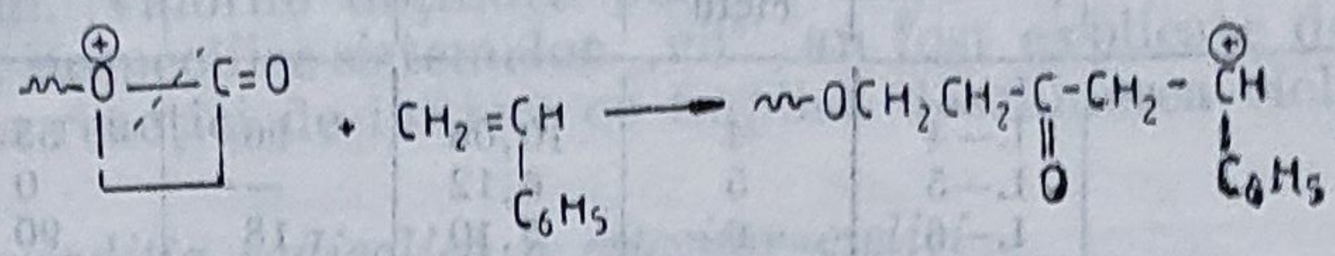
Creşterea



(4—733)

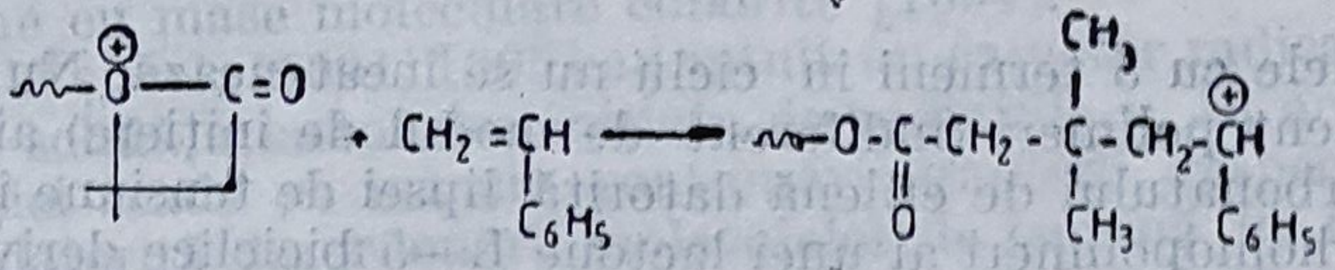
Indicaţii asupra acestor scindări diferite au fost obţinute indirect prin copolimerizarea β-propiolactonei şi respectiv a β, β-dimetil-β-pro-

piolactonei cu stirenul inițiată de $SnCl_4$ [1089]. În primul caz s-au evidențiat în copolimer grupe $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ alifatice (cetonice) :



(4—734)

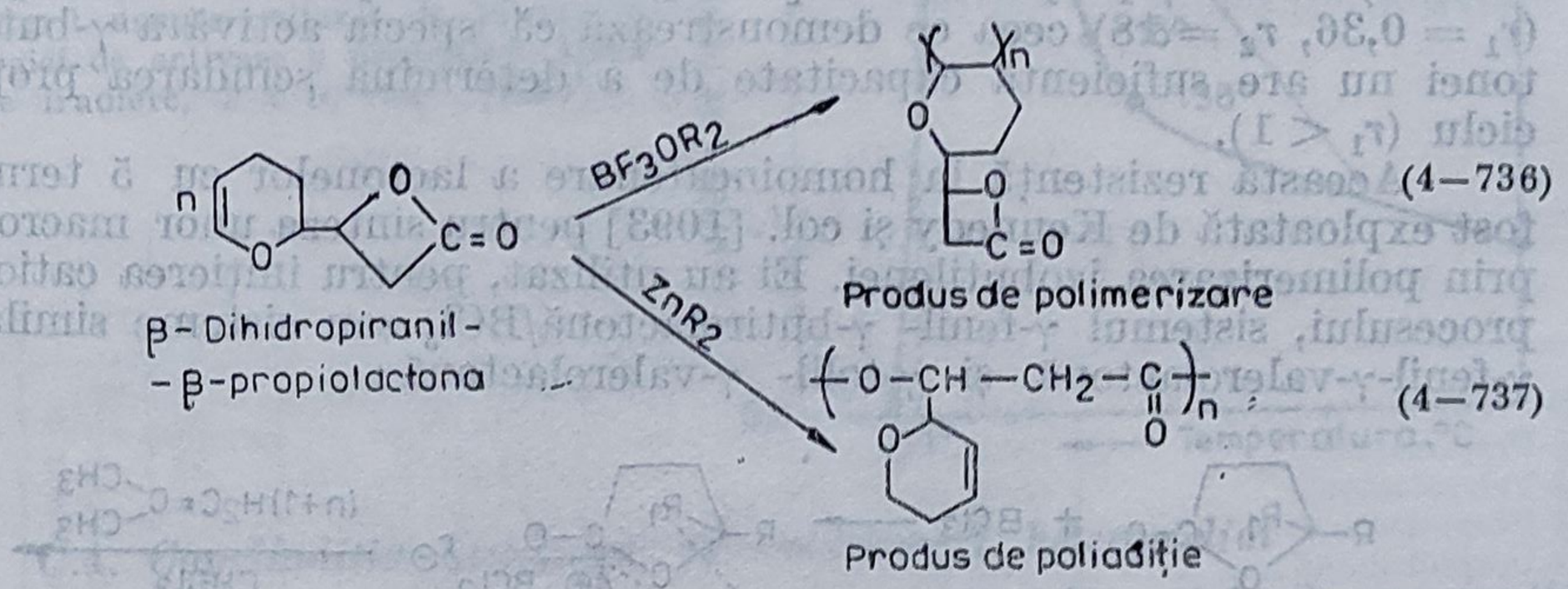
iar în al doilea, grupe $-C(=O)-O-$ (esterice) :



(4—735)

Polaritatea solventului, alături de felul și concentrația inițiatorului, are în acest caz efecte semnificative asupra structurii chimice a copolimerilor [1090].

Ciclul lactonic este mai puțin activ decît legătura olefinică în ceea ce privește generarea cationilor sub acțiunea derivaților protici sau acizilor Lewis. Astfel, spre deosebire de structura poliesterică a poli(β-dihidropiranil-β-propiolactonei) obținută prin inițiere anionică cu $Zn(C_2H_5)_2$, ec. (4—736), polimerul format în prezența $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, conform ec. (4—737), este de natură poliolefinică [1075] :



(4—736)

(4—737)

Urmărind legăturile de hidrogen stabilite între lactone și metanol deuterat, Yamashita și col. [1091] au remarcat că bazicitatea acestora (pKb) urmărește ordinea mărimii ciclului astfel : pKb (6)> pKb (7)> > pkb (5)> pKb (4). Aceeași ordine (cu excepția L(5)) fusese stabilită anterior de către Cherdron [1055] pentru tendința de poliadiție cationică în prezența acetilpercloratului (tabela 109) : δ-valerolactonă> ε-caprolactonă> β-propiolactonă, cu toate că cel mai tensionat ciclu este cel al β-propiolactonei.

Tabela 109

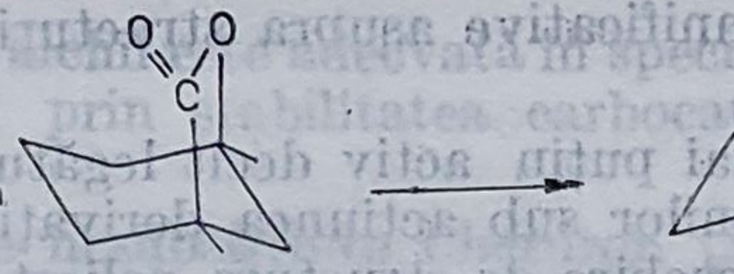
Poliadiția cationică a lactonelor [1055]

Monomer	Tipul	Numărul de termeni în ciclu	pK_b [1091]	Timpul	Conv. %	η_{sp}/C (10^2L/g)
β-Propiolactonă	L—4	4	10,06	96	55	2,5[a)]
γ-Butirolactonă	L—5	5	6,12	—	0	—
δ-Valerolactonă	L—6	6	5,10	18	90	2,4[b)]
ε-Caprolactona	L—7	7	5,31	68	60	10,2[b)]

Condiții de reacție: poliadiție în masă; inițiator, acetil perclorat, [I] = 0,001 M; temperatura 20°C.

a) determinat în cloroform.
b) determinat în benzen.

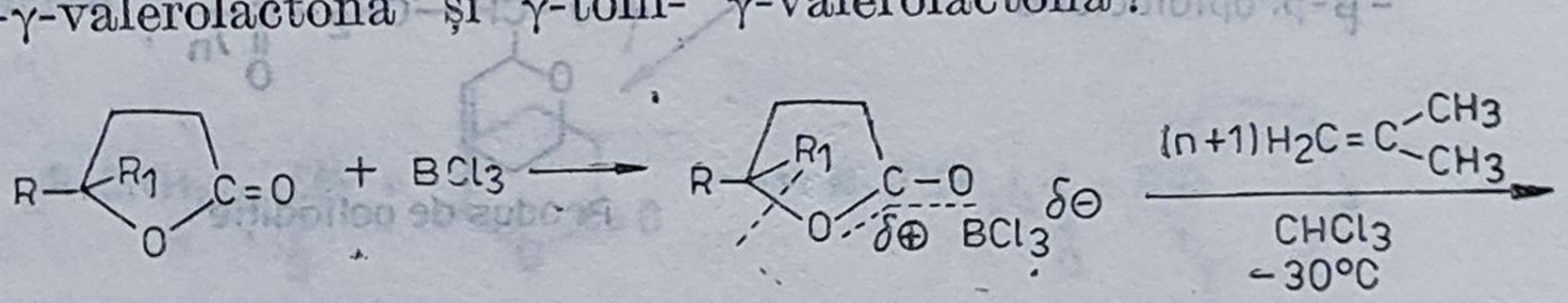
Lactonele cu 5 termeni în ciclu nu se încatenează. Nu s-au obținut pînă în prezent polimeri (indiferent de modul de inițiere) ai γ-butirolactonei sau carbonatului de etilenă datorită lipsei de tensiune în ciclu. S-au format însă homopolimeri ai unei lactone L—5 biciclice derivată din acidul 3-hidroxiciclohexancarboxilic [1051]:



(4—738)

Poliadiția acestui ester ciclic este facilitată de micșorarea tensiunii cînd cei doi substituenți ai funcției esterice se așează ecuatorial prin deschiderea ciclului lactonic. γ-butirolactona (M_1) copolimerizează cu alte lactone, de ex. β-propiolactona [1092], cu o participare mică în copolimer ($r_1 = 0{,}36$, $r_2 = 18$) ceea ce demonstrează că specia activă a γ-butirolactonei nu are suficientă capacitate de a determina scindarea propriului ciclu ($r_1 < 1$).

Această rezistență la homoîncatenare a lactonelor cu 5 termeni a fost exploatată de Kennedy și col. [1093] pentru sinteza unor macrocicluri prin polimerizarea izobutilenei. Ei au utilizat, pentru inițierea cationică a procesului, sistemul γ-fenil- γ-butirolactonă/BCl_3 sau sisteme similare cu γ-fenil-γ-valerolactonă și γ-tolil- γ-valerolactonă:



(4—739)

unde R = $-C_6H_5$; R_1 = H

sau R = $-C_6H_5$, $-C_6H_4CH_3$; $R_1 = CH_3$

Acest procedeu a fost denumit „polimerizare prin expansiunea ciclului" și are la bază inserarea continuă a unităților de monomer din ciclu. Procesul are un caracter „viu", indicat de variația liniară a funcției $\bar{M}_n = f(g)$ și a egalității $[M_p] \simeq [I]$, unde g = cantitatea de izobutilenă, $[M_p]$ concentrația molară a polimerului iar $[I]$ = concentrația molară a inițiatorului. Valorile obținute pentru distribuția maselor $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1{,}5 - 4{,}1$, nespecifice sistemelor „vii", au fost explicate de autori prin viteza mică a reacției de inițiere ce implică deschiderea ciclului lactonic.

C.3. *Poliadiția radicalică a esterilor ciclici*

Lactonele, în particular L—4, se încatenează cu ușurință sub acțiunea inițiatorilor radicalici (peroxizi, compuși azo) [1050]. Deși procesul decurge de regulă cu conversii ridicate, masele moleculare ale polimerilor formați sînt mici. Inițierea fotochimică a poliadiției conduce de asemenea la polilactone cu mase moleculare coborîte [1094].

Hayashi și col. [1094, 1095] au intuit un caracter radicalic și poliadiției în stare solidă a lactonelor inițiate de radiațiile γ. În acest ultim caz viteza reacției scade pe măsura continuării iradierii, respectiv înaintării procesului, datorită dezordonării moleculelor de lactonă în laticea cristalină. De asemenea, energia de activare scade drastic o dată cu temperatura (fig. 87). Polimerii formați au și în acest caz mase coborîte.

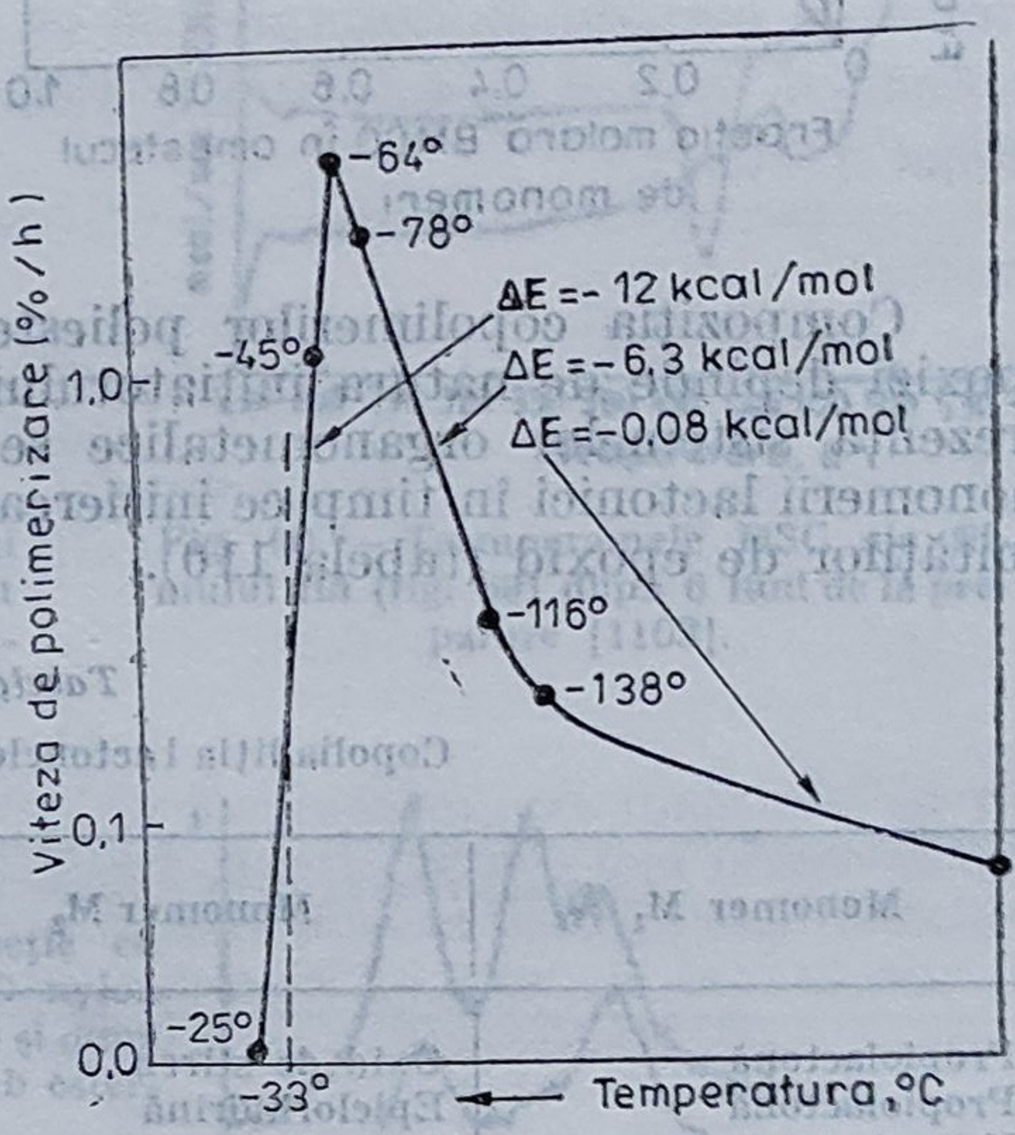


Fig. 87. — Poliadiția β-propiolactonei inițiată de radiațiile γ. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție și energiei de activare a procesului. Doza de iradiere, 2×10^4 rad/h [1094].

C.4. *Copoliadiția lactonelor cu monomeri heterociclici*

Lactonele formează copolimeri practic cu toate ciclurile ce conțin oxigen, în special în prezența inițiatorilor cationici. Astfel, la copoliadiția lactonelor, (M_2) cu bis-clormetil oxetan, BCMO, (M_1) inițiată de $BF_3 \cdot OEt_2$, Yamashita și col. [1096] au corelat reactivitatea ciclurilor esterice, exprimată prin $1/R_1 = k_{12}/k_{11}$ din ecuațiile de propagare:

$$M_1^{\oplus} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^{\oplus}$$

$$M_1^{\oplus} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2^{\oplus} \qquad (4-740)$$

cu bazicitatea lactonei, obținînd aceeași ordine indicată anterior, ε-caprolactona > γ-butirolactona > β-propiolactona.

Aceiași autori [1097] au determinat prin copoliadiția cu BCMO a β-propiolactonei (PL), β-metil-PL (β-MPL), β, β-dimetil-PL (β, β-DMPL), α-metil-PL (α-MPL) și α, α-dimetil-PL (α,α-DMPL) influența substituenților din ciclul esteric asupra reactivității lactonei, stabilind următoarea serie de reactivități : β-DMPL ⩾ β-MPL > PL ⩾ α-MPL > α-DMPL. Curbele de compoziție ale copolimerilor sînt prezentate în figura 88.

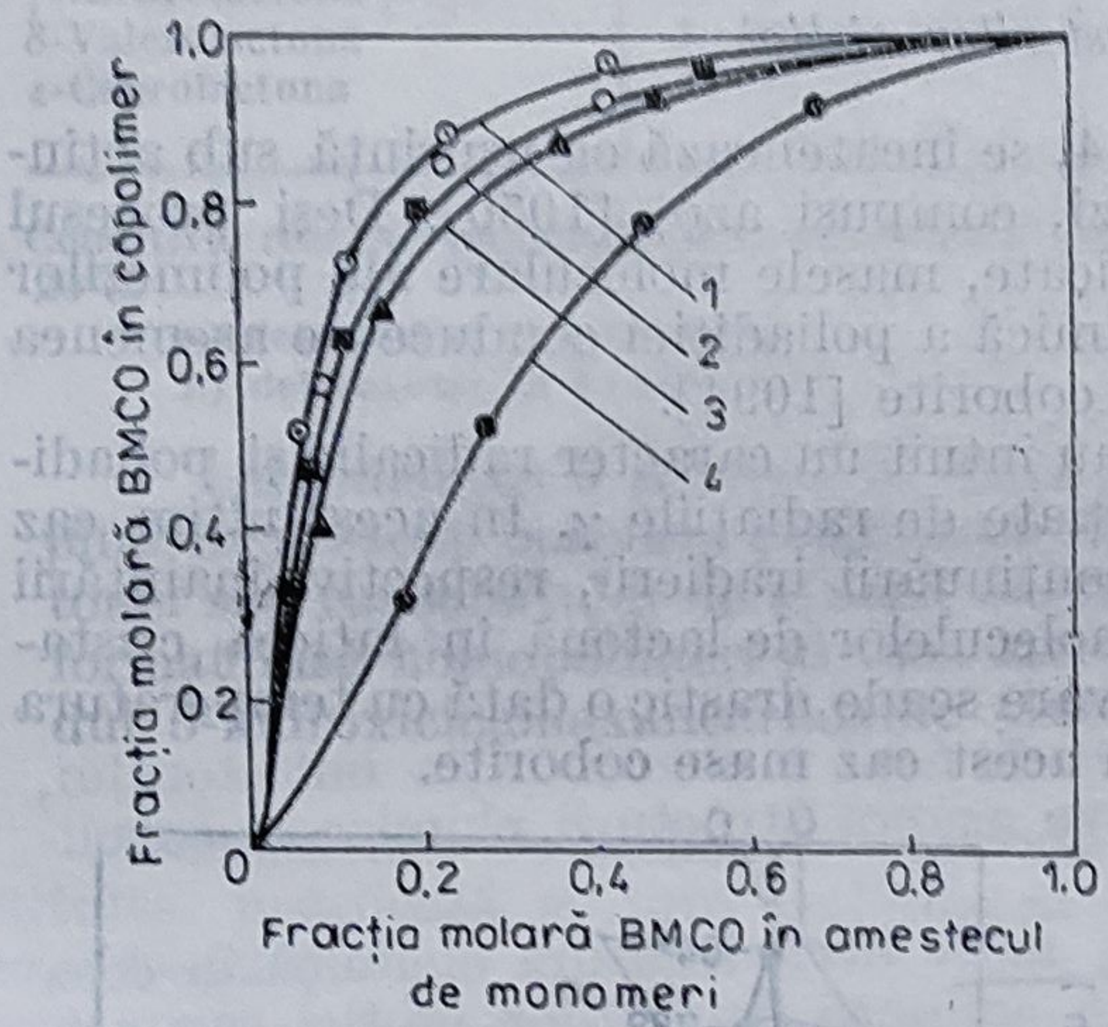


Fig. 88. — Curbele de compoziție ale copolimerilor obținuți la copoliadiția cationică a bis-clormetil oxetanului inițiată de $BF_3 \cdot OEt_2$ la 0°C cu : (1) α-DMPL, (2) PL, (3) β-MPL, (4) β-DMPL și (o) α-MPL [1097].

Compoziția copolimerilor poliester-polieter derivați din lactone și epoxizi depinde de natura inițiatorului și condițiile de reacție. Astfel în prezența sistemelor organometalice se încatenează în mod preferențial monomerii lactonici în timp ce inițierea cu acizi Lewis favorizează legarea unităților de epoxid (tabela 110).

Tabela 110

Copoliadiția lactonelor cu epoxizi [1098]

Monomer M_1	Monomer M_2	Inițiator	Temp. °C	1	2
β-Propiolactonă	Oxid de stiren	$Al(C_2H_5)_3$	50	15,0	0,10
β-Propiolactonă	Epiclorhidrină	$Al(C_2H_5)_3$	50	9,0	0,20
δ-Valerolactonă	Oxid de propilenă	$Al(C_2H_5)_2Cl$	20	5,3	0,25
β-Propiolactonă	Oxid de vinil-ciclohexenă	$Al(C_2H_5)_2Cl$	20	3,5	0,10
β-Propiolactonă	Oxid de vinil-ciclohexenă	$BF_3 \cdot OEt_2$	−30	0,4	1,40

Copolimeri de tip poliester-polieter se obțin și la copoliadiția lactonelor (β-propiolactona, γ-butirolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona) cu formaldehida sau trioxan inițiată de $BF_3 \cdot OEt_2$ [1099, 1100].

β-Propiolactona și etilenamina formează copolimeri la contactul celor doi monomeri în mod spontan [1101]. Produșii de reacție au o masă moleculară foarte joasă și probabil structură ramificată.

Heterociclurile cu sulf (propilen- sulfura) nu copolimerizează cu lactonele [1102].

N-carboxianhidridele formează copolimeri cu lactonele în prezența bazelor (piridina) [1102].

Un caz interesant îl reprezintă formarea copolimerilor statistici — și nu a bloccopolimerilor — la amestecarea unei soluții de poli(ε-caprolactonă) în THF cu $\bar{M}_n = 40\,200$ și $\bar{M}_w = 78\,600$ cu o soluție de poly(ε-caprolactonă) în acid formic 80% cu $\bar{M}_n = 20\,000$ [1103]. Analiza prin DSC (calorimetrie diferențială) a filmelor de polimeri preparate imediat după amestecarea soluțiilor și evaporarea solvenților evidențiază maximele corespunzătoare topirii fazei cristaline a fiecărui polimer în parte (fig. 89) în timp ce prepararea filmelor după ce cele două soluții au stat în contact 6 luni la temperatura camerei are drept rezultat înregistrarea unui singur maxim, intermediar primelor două (fig. 90).

Autorii interpretează modificarea diagramei DSC admițînd formarea în sistem a unui copolimer statistic prin reacții de schimb ester-amidă. Datele calorimetrice au fost confirmate de curbele de difracție cu raze X (fig. 91).

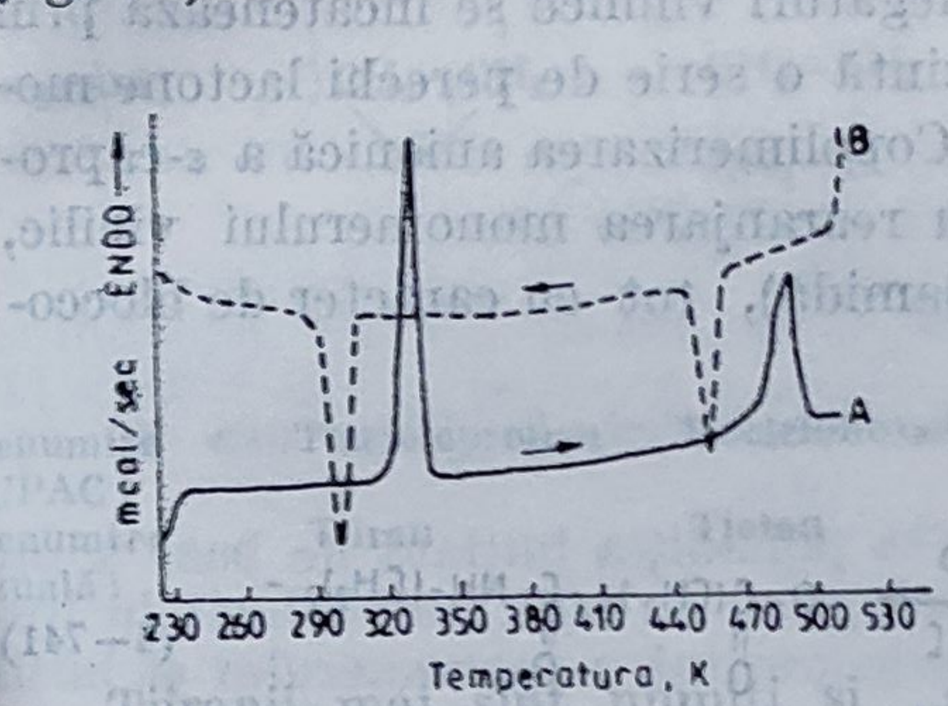


Fig. 89. — Termogramele DSC ale unui film obținut dintr-un amestec proaspăt de 50/50 nylon 6 — poli (ε-caprolactonă). (A) încălzire, (B) răcire [1103].

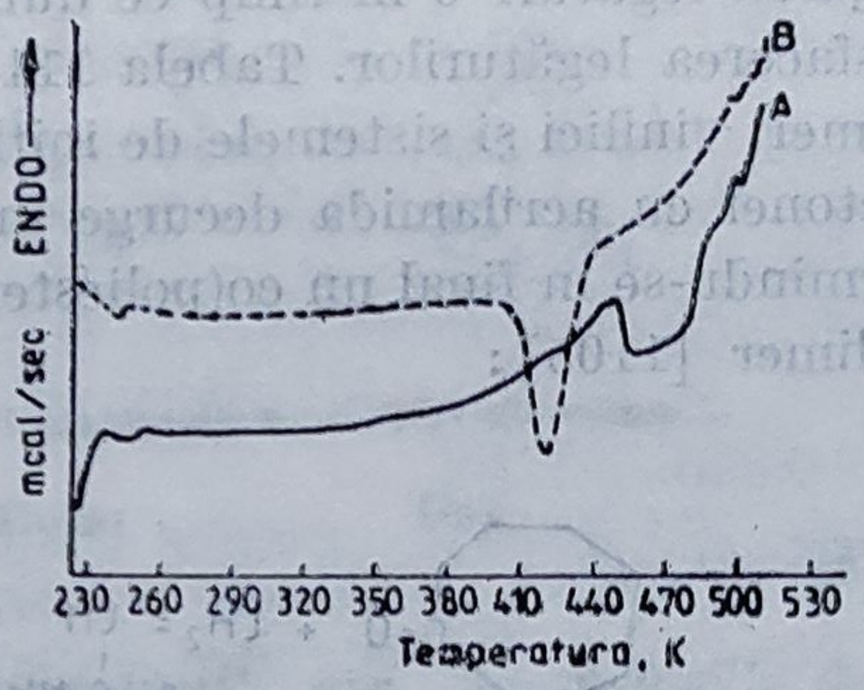


Fig. 90. — Termogramele DSC ale filmului fin (fig. 89) după 6 luni de la preparare [1103].

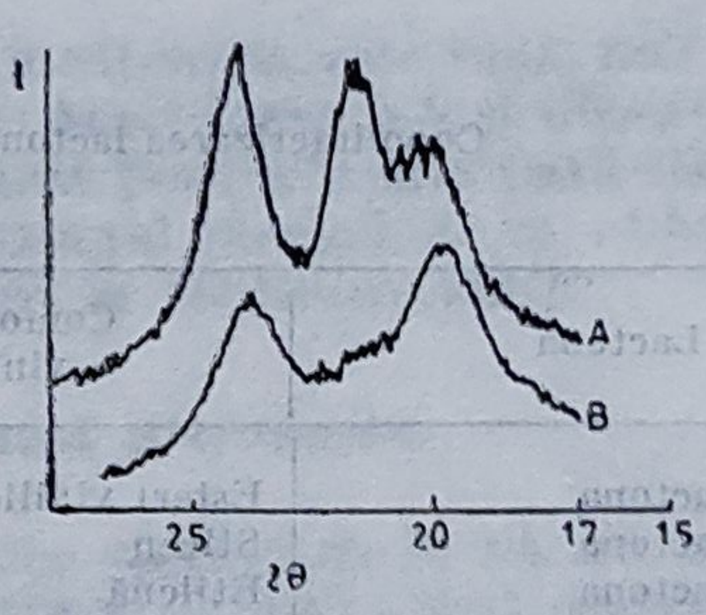
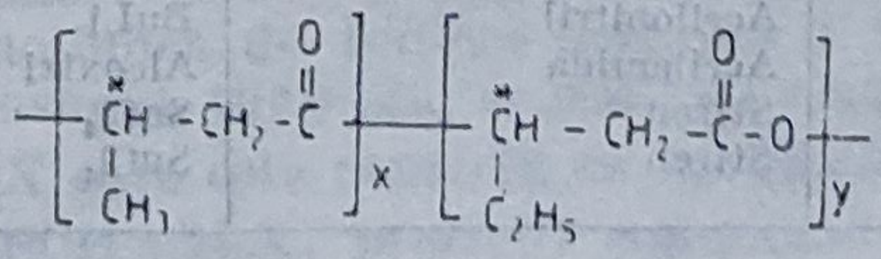


Fig. 91. — Diagramele de difracție cu raze X ale unui amestec 50/50 nylon 6/poli(ε-caprolactonă) înainte (A) și după ce au avut loc reacțiile de schimb ester-amidă (B) [1103].

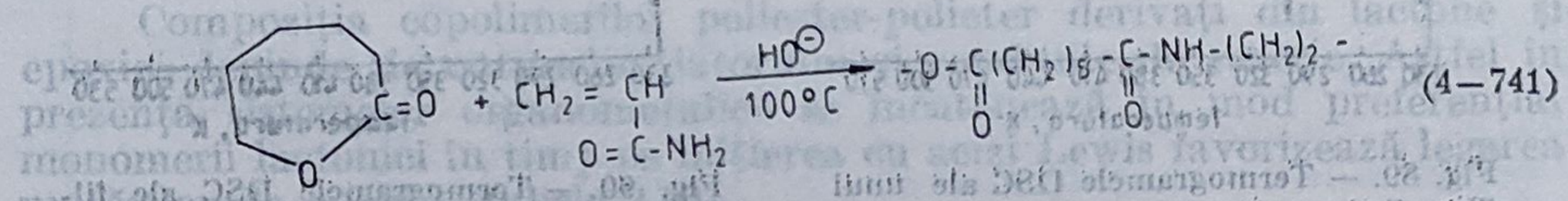
Demnă de remarcat este și biosinteza copoliesterilor poli(β-hidroxibutirat-co-β -hidroxivalerat) care prezintă proprietăți mecanice și termice



comparabile cu cele ale polipropilenei izotactice [1103]. Fiind de origine bacteriană (copolimerii se obţin prin fermentaţie şi se comercializează sub denumirea de *Biopol* de către firma Imperial Chemical Industries, ICI, din Anglia, aceeaşi care a produs prima dată şi polietilena de înaltă presiune) produsele sînt bine tolerate de către organismul animal. Se remarcă la aceşti copoliesteri — faţă de cei din sinteză chimică — activitatea optică şi caracteristica de izomorfism, i.e. indiferent de valorile lui x şi y. Copolimerii sînt cristalini ($> 60\%$) deoarece celula elementară a celor doi homopoliesteri este practic aceeaşi.

C.5. *Copolimerizarea lactonelor cu monomeri vinilici*

Copolimerizarea heterociclurilor cu monomeri vinilici [1104] conduce preferenţial la bloccopolimeri, datorită faptului că deschiderea ciclului implică legături σ în timp ce dublele legături vinilice se încatenează prin desfacerea legăturilor. Tabela 111 prezintă o serie de perechi lactone/monomeri vinilici şi sistemele de iniţiere. Copolimerizarea anionică a ε-caprolactonei cu acrilamida decurge însă cu rearanjarea monomerului vinilic, formîndu-se în final un co(poliester-poliamidă), tot cu caracter de bloccopolimer [1105]:



(4—741)

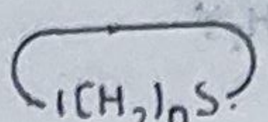
Tabela 111

Copolimerizarea lactonelor cu monomeri vinilici [1050]

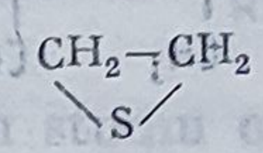
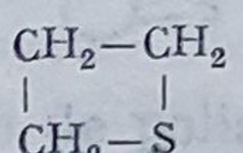
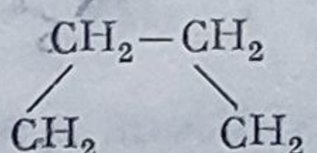
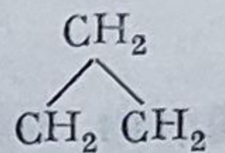
Lactona	Comonomer vinilic	Sistem de iniţiere	Temp. °C
β-propiolactona	Esteri vinilici	radicalic	50
β-propiolactona	Stiren	radicalic	140
β-propiolactona	Etilenă	radicalic	130
β-MPL	Acrilonitril	radicalic	60
β-propiolactona	Acrilonitril Stiren Dicetenă	radicalic	—78
β-propiolactona	Acrilonitril	BuLi	—
β-propiolactona	Acrilamida	Alcoxizi	100
β-propiolactona	Stiren	$SnCl_4$	0
β,β-DMPL	Stiren	$SnCl_4$	0

4.3.2.2. Poliadiția combinațiilor ciclice ce conțin sulf în nucleu

A. *Poliadiția sulfurilor ciclice (tiacicloalcanilor)*



Sulfurile ciclice (tioeterii ciclici) se denumesc în conformitate cu nomenclatura IUPAC a chimiei organice adaptată limbii române [1106] atașînd prefixul „tia" la numele compusului carbociclic corespunzător (Regula C—514.3). În consecință analogii cu sulf ai combinațiilor oxiranice sînt derivați ai tiaciclopropanului. Un atom de sulf atașat direct de doi atomi de carbon, care fac parte dintr-un ciclu sau care sînt învecinați într-o catenă, se poate indica însă și prin prefixul „epitio" (Regula C—514.4), metiltiaciclopropanul și 1,2-epitiopropanul fiind același compus. În literatura de specialitate se întîlnesc însă următoarele denumiri uzuale pentru tioeterii ciclici, adaptate și în cadrul chimiei organice din țara noastră [1107]:

Compusul:				
Denumire IUPAC:	Tiaciclopropan	Tiaciclobutan	Tiaciclopentan	Tiaciclohexan
Denumire uzuală:	Tiiran	Tietan	Tiolan	Tian

Tiiranii mai sînt numiți și „alchilensulfuri" sau „episulfuri", în particular în literatura de limbă engleză [1108—111].

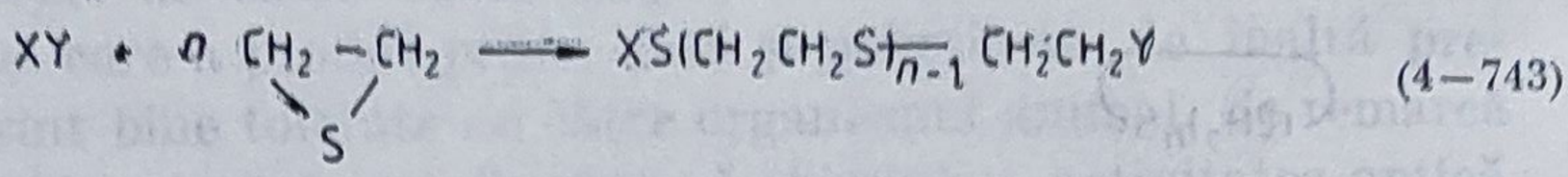
B. *Poliadiția tiiranilor ($n = 2$)*

Reactivitatea tiiranilor, în special la încatenare, este mult mai mare decît a derivaților oxiranici corespunzători. Acest lucru a fost observat de către Delepine [1112], [1113] care a preparat pentru prima dată tiaciclopropanul, 1,2-epitiopropanul și 1,2-epitiobutanul plecînd de la etilenoxid (s-au separat din mediul de sinteză polimeri ce conțineau sulf).

B.1. *Poliadiția anionică și coordinativă a tiiranilor*

Formarea polimerilor în condiții bazice plecînd de la tiirani (etilensulfura) [1112] sau metiltiiran (propilensulfura) [1113] a fost descrisă de Delepine în 1920—1921. Studii sistematice privind reacțiile de poliadiție ale acestor monomeri au fost întreprinse însă în deceniul 5 o dată cu lucrările lui Synder și Alexander [1114] și Culvenor și col. [1115]. Aceștia din urmă au postulat că acțiunea de inițiere energică a NaOH sau a altor baze puternice (NaX) asupra tiiranului se datorește trecerii monomerului în sulfură $NaSCH_2CH_2X$ care este capabilă să deschidă un nou ciclu spre a forma $NaSCH_2CH_2SCH_2CH_2X$, procesul conducînd în acest mod la

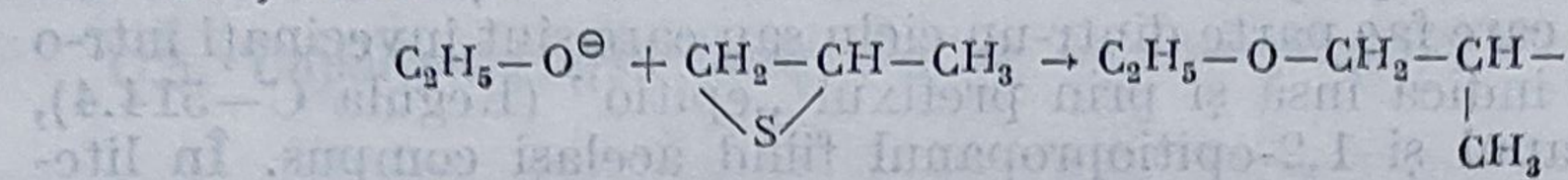
compuși cu catene lungi ($M \sim 1\,000$). Același mecanism a fost propus și de Ohta și col. [1116] la telomerizarea tiiranului cu amoniac sau amine:



(4—743)

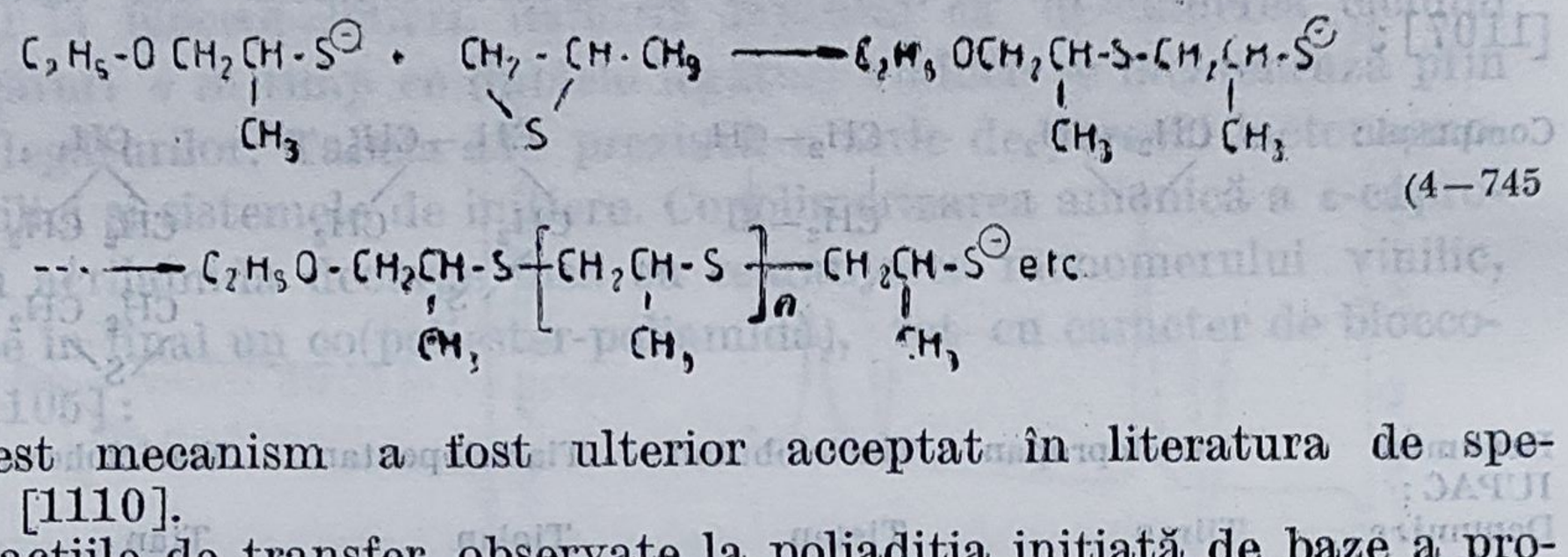
Marvel și Weil [1117] au obținut polimeri ai metiltiiranului în prezența etoxidului de sodiu la 95°, dar au considerat că mecanismul presupune o succesiune de atacuri ale unităților de monomer, de către anionul crescător astfel:

Inițierea



(4—744)

Creșterea



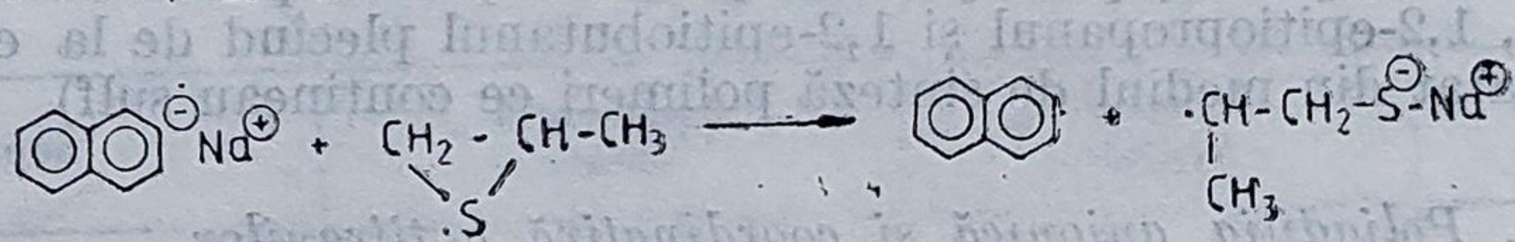
(4—745)

Acest mecanism a fost ulterior acceptat în literatura de specialitate [1110].

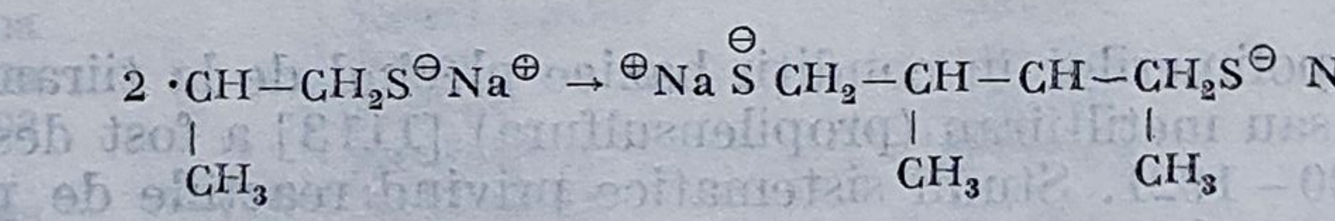
Reacțiile de transfer observate la poliadiția inițiată de baze a propilen-oxidului nu decurg în cazul analogului cu sulf, astfel încît în lipsa unor reacții de terminare (asigurată de puritatea monomerului și inițiatorului) procesul descris mai sus are un caracter viu [1109]. Champetier și col. [1118] au arătat că într-adevăr relația:

$$\overline{\mathrm{GP}} = [M] \Big/ \frac{[I]}{2} \qquad (4—746)$$

unde $\overline{\mathrm{GP}}$ = gradul mediu de poliadiție iar [M] și [I] sînt concentrațiile monomerului și respectiv inițiatorului se respectă la poliadiția promovată de sistemul $Na/C_{10}H_8$, mecanismul propus fiind următorul:



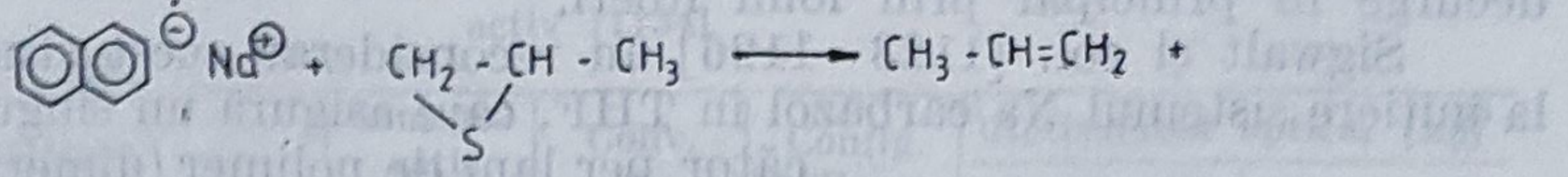
(4—747)



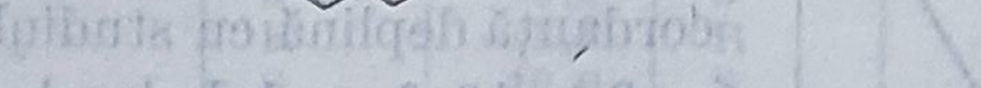
(4—748)

Deși s-a evidențiat prezența naftalinei după desfășurarea reacțiilor, mecanismul nu explică toate datele experimentale, cum ar fi perioada de inducție, observată în cazul inițierii cu $Na/C_{10}H_8$, dar nu și în inițierea cu tiolați sau „însămînțarea" cu macroanioni vii [1119]. Conductibilitatea sistemului înregistrează o scădere în timpul perioadei de inducție și o creștere ulterioară în timp. În plus, dacă [I] este mare, în mediul de poliadiție

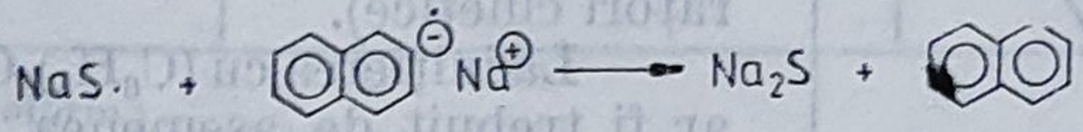
apar specii intermediare insolubile care pot reiniția procesul după izolare astfel încît alături de ec. (4—747) s-au propus și reacțiile următoare [1120]:



(4—749)

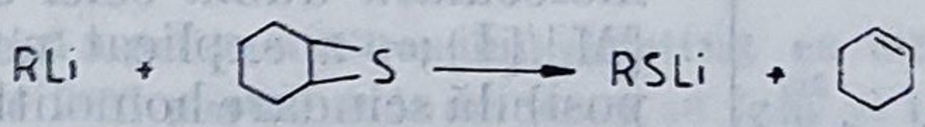


(4—750)



(4—751)

Propena a fost detectată cromatografic. Un proces similar de desulfurare fusese observat la reacția epitioalcanilor cu butil-litiu sau fenil-litiu, de Bordwell și col. [1121]:



(4—752)

Într-un studiu cinetic de poliadiție a metiltiiranului urmărit dilatometric la —30° C, în care drept inițiatori s-au utilizat anioni crescători de oligo(metil tiiran) obținuți cu sistemul $Na/C_{10}H_8$, pentru a evita perioada de inducție, Favier, Boileau și Sigwalt [1109, 1119] au arătat că pentru $[I] < 10^{-3}$ mol/L procesul decurge conform ecuației:

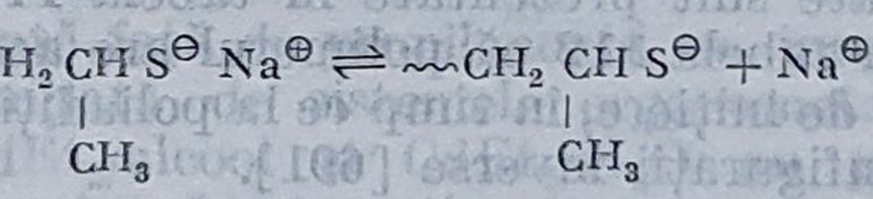
$$\frac{d[M]}{dt} = k_p\,[I]^{1/2}\,[M], \tag{4—753}$$

unde k_p este constanta de propagare a poliadiției.

O asemenea relație se poate datora fie disocierii la ioni liberi a grupelor tiolice, fie disocierii la perechi de ioni active a dimerilor asociați. Măsurătorile de vîscozitate întreprinse atît pentru sistemul de poliadiție activ cît și după distrugerea (anihilarea) ionilor crescători nu au evidențiat asocieri apreciabile. Pentru disocierea în ioni liberi, constantele de propagare la perechile de ioni, $k'_{Na^{\oplus}S^{\ominus}}$, și ionii liberi, $k''_{S^{\ominus}}$, sînt corelate prin ecuația:

$$k'_p = k'_{S^{\ominus}Na^{\oplus}} + \frac{k_{S^{\ominus}}}{[I]^{1/2}}\,(K_D)^{1/2} \tag{4—754}$$

unde k'_p este constanta de viteză, aparent de ordinul I, iar K_D constanta de disociere pentru echilibrul:



(4—755)

Reprezentarea k'_p față de $[I]^{1/2}$ este o dreaptă (fig. 92) cu $k'_{S^{\ominus}Na^{\oplus}}$ intersecția ordonatei și panta $k''_{S^{\ominus}}(K_D)^{1/2}$.

Măsurătorile directe de conductivitate pentru echilibrul (4—485) dintr-un experiment separat [1122] indicase o valoare $K_D = 5{,}1 \times 10^{-9}$

mol · L^{-1}, de unde $k_s''^{\ominus} = 12$ L · mol^{-1} · sec^{-1} (la -30°C). Deoarece $k_s'^{\ominus}{}_{Na^{\oplus}} \sim$ $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ L · mol^{-1} sec^{-1} ($< 10^{-3}\ k_s''^{\ominus}$) s-a ajuns la concluzia că propagarea decurge în principal prin ionii liberi.

Sigwalt și col. [1123—1126] au reconsiderat acest studiu, utilizînd la inițiere sistemul Na/carbazol în THF, care asigură un singur anion crescător per lanț de polimer (dimerizarea 4—747 nu are loc). Pentru [I] $< 10^{-3}$ mol · L^{-1} s-au determinat următoarele valori, în concordanță deplină cu studiul anterior : $k'_{NaS} = 3 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} s^{-1}, $k_s''^{\ominus} = 4$ mol · L^{-1} · sec^{-1} și $K_D = 6{,}4 \times 10^{-8}$ mol · L^{-1} (din măsurători cinetice).

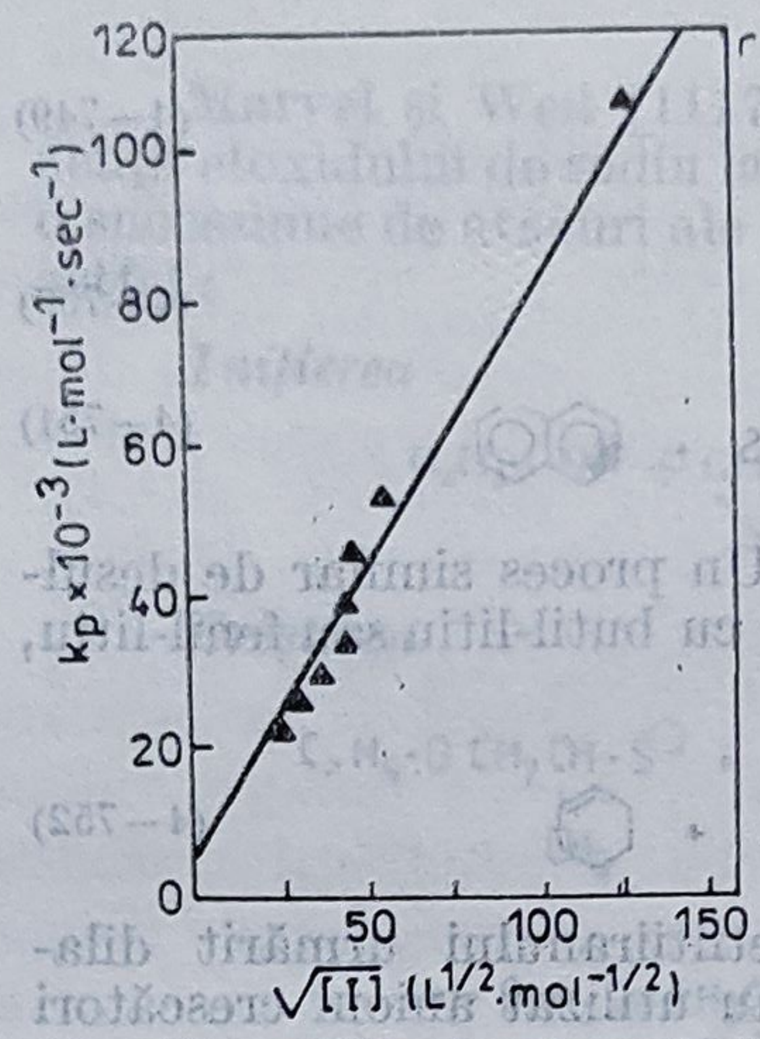


Fig. 92. — Determinarea valorii coeficienților de viteză la propagare prin ionii liberi și perechi de ioni în poliadiția metiltiiranului, la -30°C [1119].

La inițierea cu $(C_6H_5)_3CNa$ în THF, care ar fi trebuit de asemenea să aibă loc prin disocierea în perechi de ioni și ioni liberi, Sigwalt și col. [1127] au determinat la sfîrșitul poliadiției metiltiiranului o masă moleculară dublă celei calculate din raportul [M]/[I]; s-a explicat neconcordanța printr-o posibilă scindare homolitică a legăturii C—Na, procesul decurgînd în consecință radicalic și nu ionic.

Sărurile cuaternare de amoniu [1128] și tiolații de sodiu [1129] la -30° C în THF asigură de asemenea un caracter viu procesului. În acest din urmă caz s-a evidențiat în mediul de poliadiție asocierea grupelor tiolice.

Deși tiiranii sînt mult mai reactivi în condiții bazice decît monomerii corespunzători oxiranici, comparații cantitative directe nu se pot face datorită domeniilor de temperatură diferite în care aceștia au fost studiați. De remarcat însă că pentru poliadiția epoxizilor inițiată de baze cu $Na^{\oplus}$ drept contraion e necesar ca $T_p > 50$° C, în timp ce tiiranii sînt activi mai ales la temperaturi negative. De exemplu, propilenoxidul nu se încatenează în prezență de $ZnEt_2$ sau EtZnOR nici la 80° C, în timp ce poliadiția propilen-sulfurii (metiltiiran) este inițiată de ZnO_2 la 0°C [691].

Prin analogie cu poliadiția propilenoxidului, încatenarea metiltiiranului este stereoelectivă dacă se utilizează inițiatori ionic-coordinativi optic activi de genul $ZnEt_2$/alcool optic activ, de exemplu Zn/Et_2/(+)borneol [1130, 1131], $ZnEt_2$/(-)metanol [1130], $ZnEt_2$/L-leucină [1131] sau $ZnEt_2$/3,3-dimetil-1,2-diol propan [1132]. În ultimul caz s-a obținut polimer optic activ (circa 90%) plecînd de la amestec racemic de monomer. Polimeri optic activi ai metiltiiranului se formează și în prezența n-BuLi sau LiOR* (unde R* este o grupă optic activă) [1133].

Unele rezultate sînt prezentate în tabela 112.

De notat din tabela 112 că polimerul are aceeași configurație ca și alcoolul sistemului de inițiere, în timp ce la poliadiția oxidului de propilenă se realizează și configurații inverse [691].

Activitatea optică a monomerului se păstrează în timpul poliadiției, chiar dacă inițiatorul nu are atomi de carbon asimetrici (tabela 113), dar depinde de mecanismul ionic al propagării : scăderea activității optice în cazul $BF_3 \cdot Et_2O$ (un inițiator tipic cationic) indică într-un anume grad inversiunea atomului de carbon asimetric, cauzată de sciziunea α a legă-

Tabela 112

Poliadiția stereoselectivă a metiltiiranului cu sisteme $ZnEt_2$/alcool optic activ [1134]

Alcoolul R*OH	Configurația R*OH	Conv. %	Config. polimer	Activitatea optică, $[\alpha]_D^{25}$	
				Polimer[a)]	Monomer[c)]
D-Borneol	S	40,0	S	−26,9	+4,4
L-Mentol	R	3,7	R	+35,1	−0,92
(−)2-Metil-1-butanol	S	19,0	S	− 8,3	+0,7
L-Leucină	S	18,0	S	−37,7	−2,59
(−)3,3 Dimetil-1,2-diol propan	R	62,0	R	+38,4[b)]	−20,1

a) Soluție în cloroform;
b) Soluție în benzen;
c) Monomer nereacționat; amestecul inițial racemic, $[\alpha]_D^{25} = 0{,}00$.

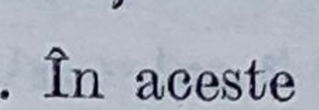
Tabela 113

Activitatea optică a poli(metiltiiranului) sintetizat cu diferite sisteme de inițiere la 20°C plecînd de la monomer cu $[\alpha]_D^{25} = 132{,}6°$ [1134].

Inițiator	Solvent	Activitate optică $[\alpha]_D^{22}$, grade	$[\eta]$ (a)
$ZnEt_2 : H_2O$ (1 :1)	Toluen	−112,8	1,9
KOH	fără	−126,9	0,4
Tartrat de Cd	fără	−129,1	2,8
$BF_3 \cdot Et_2O$	CH_2Cl_2	− 62,8	0,3

(a) măsurat în benzen la 25°C, dL/g.

turii S-CH(CH_3) (vide infra) în timp ce atacul nucleofil de la inițierea anionică sau ionic-coordinativă implică aproape exclusiv scindarea α a legăturilor S-CH_2, similar poliadiției



(4—756)

oxidului de propilenă [691]. În aceste cazuri procesul de poliadiție este stereoselectiv.

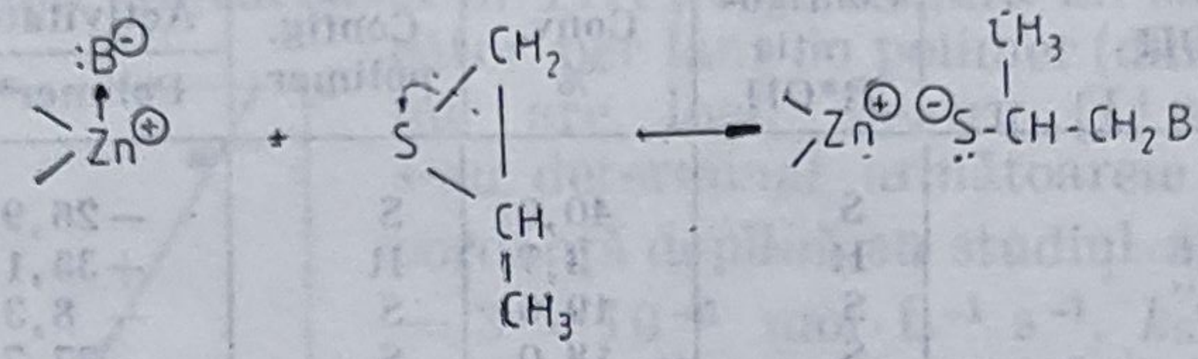
Similar, poliadiția ionic-coordinativă a izopropiltiiranului cu $ZnEt_2 : H_2O$ (1 : 1) și $ZnEt_2$: 3,3 dimetil-1,2-butandiol (1 : 1) este stereoselectivă și respectiv stereoelectivă [1135].

O diferență marcantă față de propilenoxid se înregistrează la poliadiția metiltiiranului inițiată de sistemele organometalice cu cadmiu. Astfel, deși sistemele $CdEt_2$/alcool și $CdEt_2/H_2O$ nu promovează încatenarea propilenoxidului, sînt foarte active în ceea ce privește poliadiția stereoselectivă a derivatului cu sulf.

În particular, tartratul de cadmiu induce formarea unui poli(metiltiiran) cu mase moleculare mari și o concentrație de cel puțin 95% a diadelor isotactice, plecînd de la 2-d-metiltiiran [1136]. Adamek și Wood [1137] au sugerat pentru poliadiția metiltiiranului inițiată de sistemele

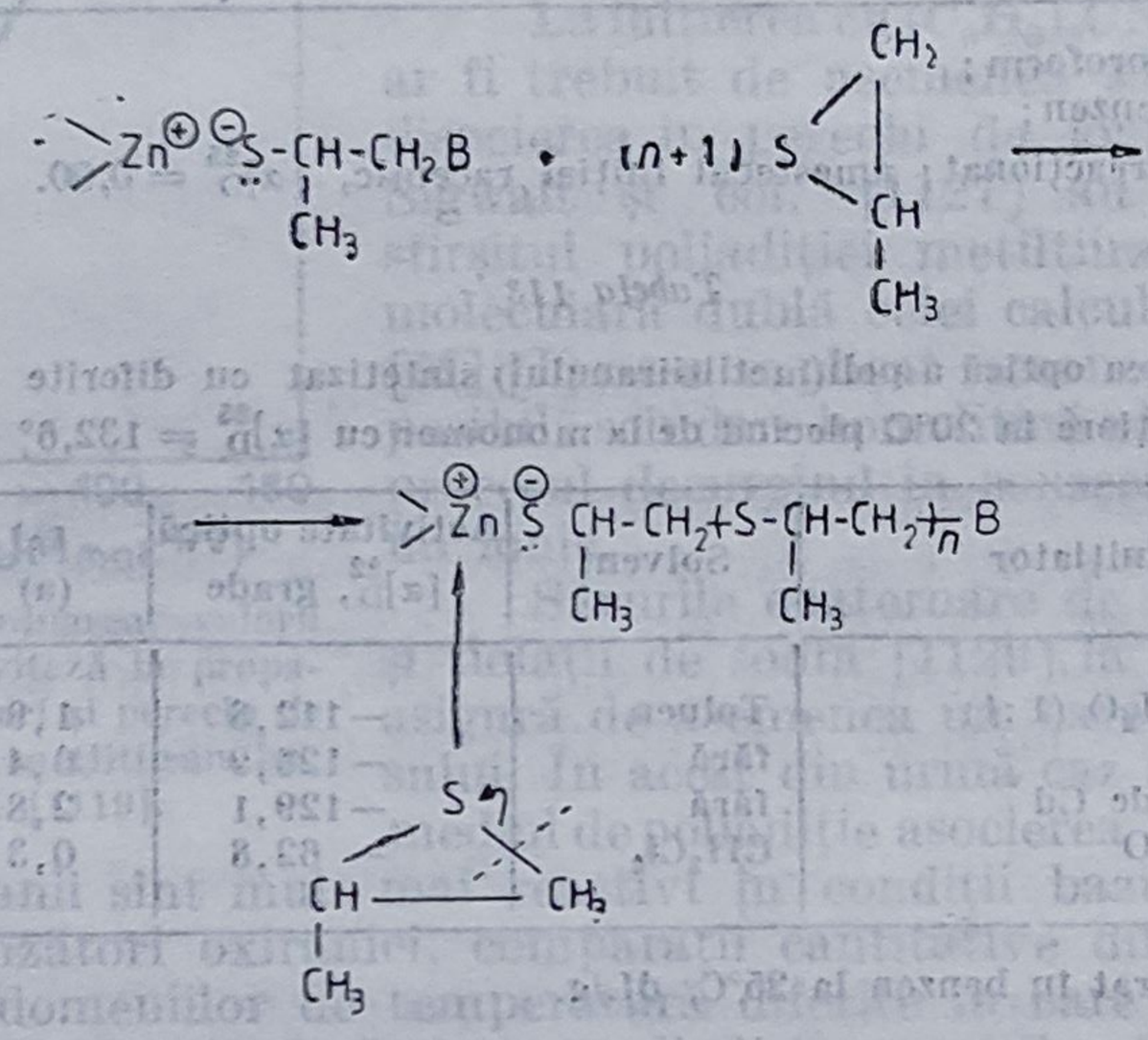
cu Zn şi Cd un mecanism anionic-coordinativ cu un eventual transfer către derivatul protic (apă sau alcool) :

Iniţierea :



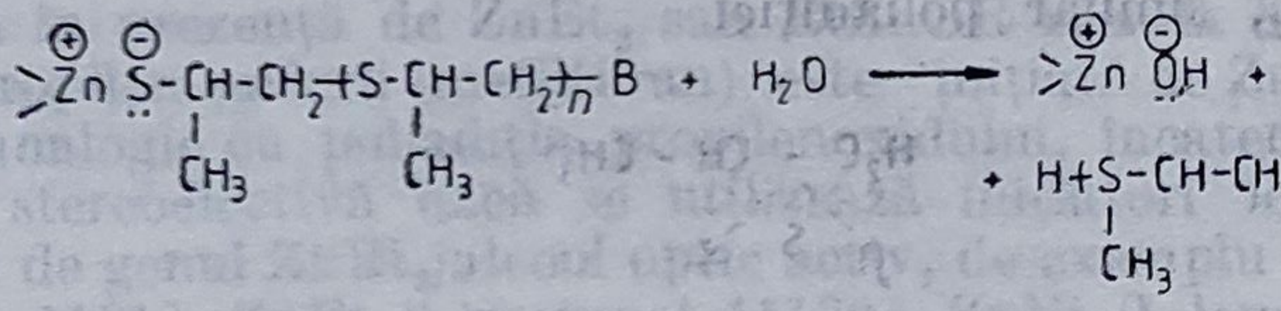
(4—757)

Propagarea :



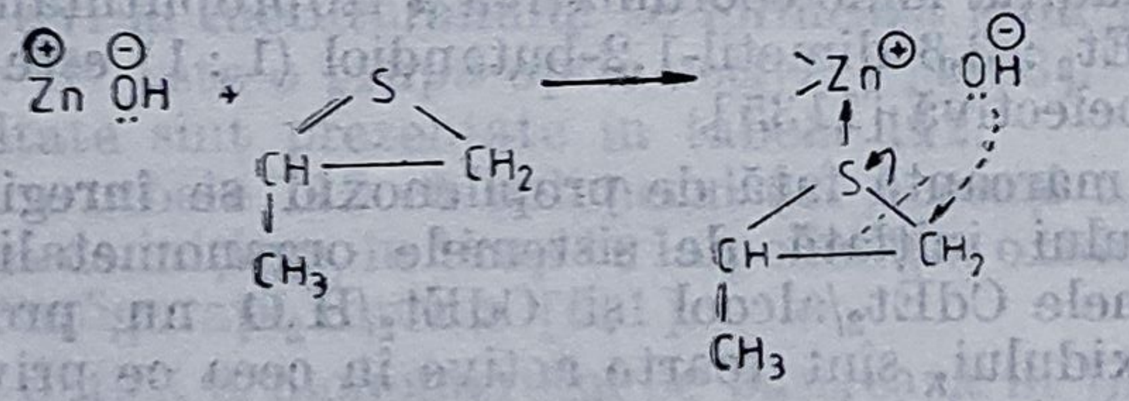
(4—758)

Transferul :



(4—759)

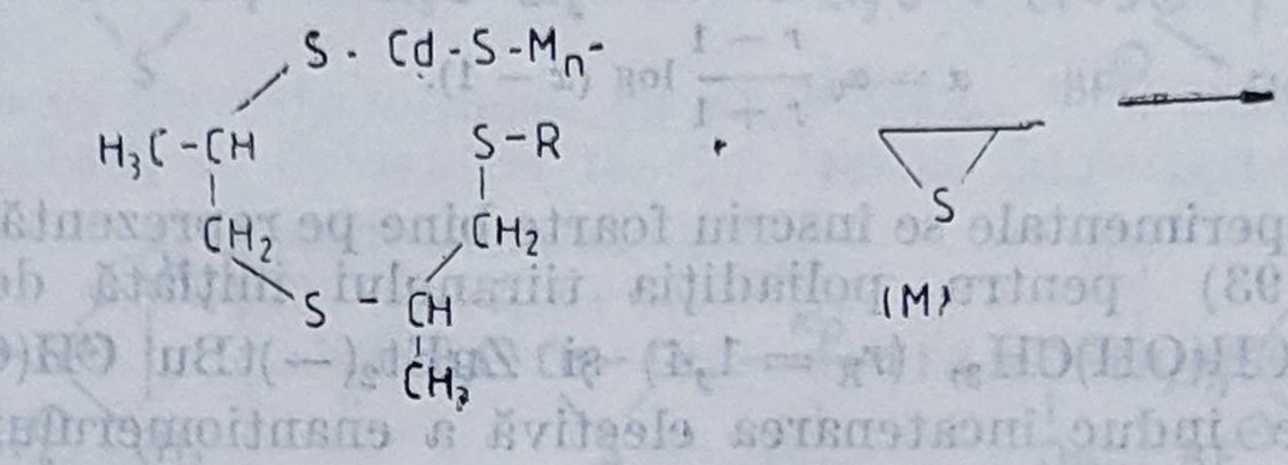
Reiniţierea :



(4—760

Ulterior, Sigwalt [1138] propune o schemă pentru iniţierea poliadiţiei cu derivaţi de Cd care explică şi capacitatea de stereoelecţie a acestora : creşterea lanţului de polimer are loc numai dintr-o parte a atomului de cadmiu, cealaltă parte fiind blocată de un ciclu stabil format prin coor-

dinarea intramoleculară cu un atom de sulf după încorporarea a 1—2 unităţi de monomer :



Presupunînd că procesul stereoelecţiei, pornind de la un amestec (racemic) de monomer, R şi S, depinde numai de natura centrului activ şi nu de geometria ultimei unităţi de monomer din lanţul crescător, îmbogăţirea mediului de reacţie în enantiomerul neîncatenat poate fi corelată cu conversia în polimer într-o manieră simplă dacă consumul de monomer se supune unei ecuaţii cinetice de ordinul I :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{CR}[R] \text{ şi } -\frac{d[S]}{dt} = k_{CS}[S] \qquad (4-762)$$

sau

$$\frac{[R]}{[R]_0} = \left(\frac{[S]}{[S]_0}\right)^{r_R} \qquad (4-763)$$

unde $r_R = (k_{CR}/k_{CS})$ caracterizează preferinţa relativă a sistemului pentru antipodul R, C reprezintă centrul activ din iniţiator, k_{CR} şi k_{CS} constantele globale de viteză pentru consumul enantiomerilor :

$$k_{RR} = k_{SR} = k_{CR} \text{ şi } k_{RS} = k_{SS} = k_{CS} \qquad (4-764)$$

iar $[R]_0$ şi $[S]_0$ concentraţiile iniţiale ale monomerilor R şi S.

Considerînd [1132] „x" drept conversia în polimer la un moment dat, α activitatea optică a amestecului de monomeri în acel moment iar α_0 activitatea optică a enantiomerului R în stare pură, relaţia (4—764) devine :

$$(1-x)^{r-1} = \frac{1-(\alpha/\alpha_0)}{1-(\alpha/\alpha_0)^r} \cdot \frac{2^{r-1}[S]_0^r}{[R]_0([R]_0+[S]_0)^{r-1}} \qquad (4-765)$$

Dacă amestecul iniţial este racemic, $[S]_0 = [R]_0$, relaţia (4—765) se simplifică :

$$(1-x)^{r-1} = \frac{1+(\alpha/\alpha_0)}{1-(\alpha/\alpha_0)^r} \cdot \qquad (4-766)$$

În plus, $\alpha \gg \alpha_0$ la conversii mici, reduce această relaţie (4—766) la forma [1139]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{r-1}{r+1} \log (x-1). \qquad (4-767)$$

Datele experimentale se înscriu foarte bine pe reprezentările ultimei ecuaţii (fig. 93) pentru poliadiţia tiiranului iniţiată de sistemele $ZnEt_2(+)tBu\ CH(OH)CH_3$, ($r_R = 1,4$) şi $ZnEt_2(-)tBu\ CH(OH)CH_2OH$ ($r_R = 2,4$) care induc încatenarea electivă a enantiomerului R[711] şi $Cd(CH_3)_2(-)tBu-CH(OH)CH_2OH$ cu o bună stereoelecţie pentru celălalt enantiomer ($r_S = 1,9$) [1140].

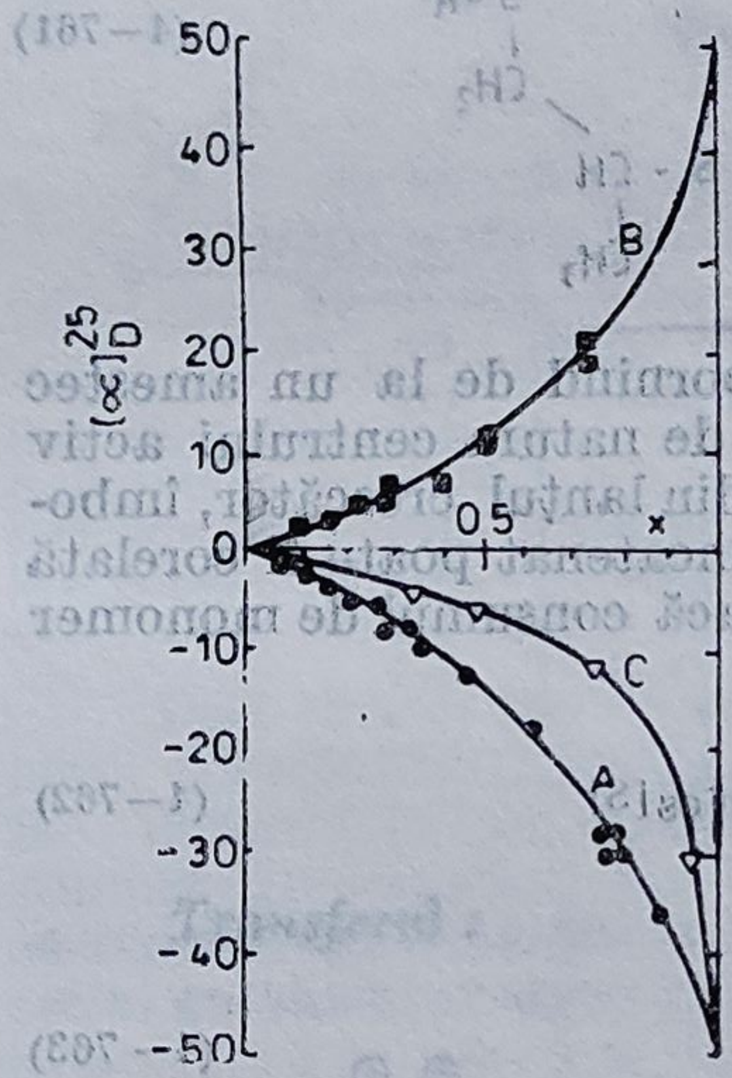


Fig. 93. — Poliadiţia metiltiiranului cu iniţiatori chrali. Variaţia activităţii optice $[\alpha]_D$ a monomerului rezidual cu conversia (x):

A. $Zn(C_2H_5)_2/(-)(CH_3)_2\ C-CH-CH_2OH$ (1/1), $r_R = 2,4$ (OH)

B. $Cd(CH_3)_2/(-)(CH_3)_2\ C-CH-CH_3OH$ (1/1), $r_S = 1,9$ (OH)

C. $Zn(C_2H_5)_2/(+)(CH_3)_3\ C-CH-CH_3$ (2/1), $r_R = 1,4$ (OH)

Curbele teoretice calculate cu ecuaţia (4—767) [1138].

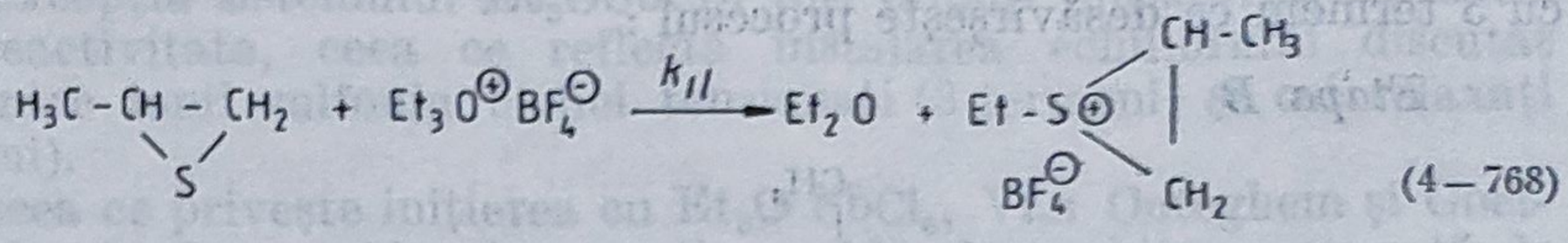
B.2. *Poliadiţia cationică a tiiranilor*

Uşurinţa cu care se formează ionii sulfoniu în condiţii acide şi stabilitatea acestora se reflectă şi în poliadiţia cationică a ciclurilor cu sulf. Tiiranul [1141] şi produşii săi substituiţi, de exemplu metiltiiranul [1142], 2,3 dimetiltiiranul [1143], feniltiiranul [1144] sau ciclohexen-sulfura [1115] conduc, în prezenţa acizilor (Brönsted sau Lewis) la o varietate de produse, în cea mai mare parte oligomeri.

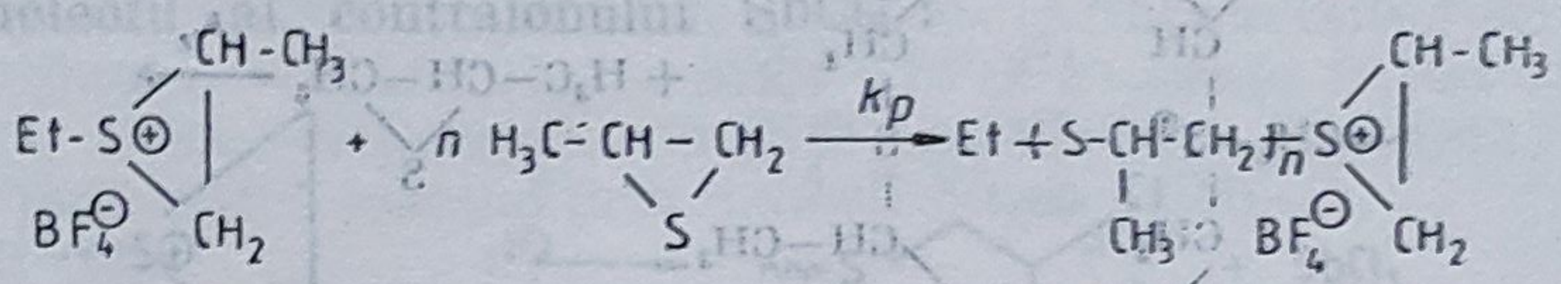
Goethals şi col. [1145], studiind poliadiţia metiltiiranului iniţiată de $Et_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ au determinat că aceasta decurge în două etape diferite, în ceea ce priveşte relaţia timp/conversie.

La început (etapa A), procesul este rapid şi nestaţionar în timp ce, în etapa următoare, B, acesta este lent, staţionar. Polimerul se formează cantitativ în a doua parte a procesului. S-au propus, pe baza datelor cinetice următoarele secvenţe :

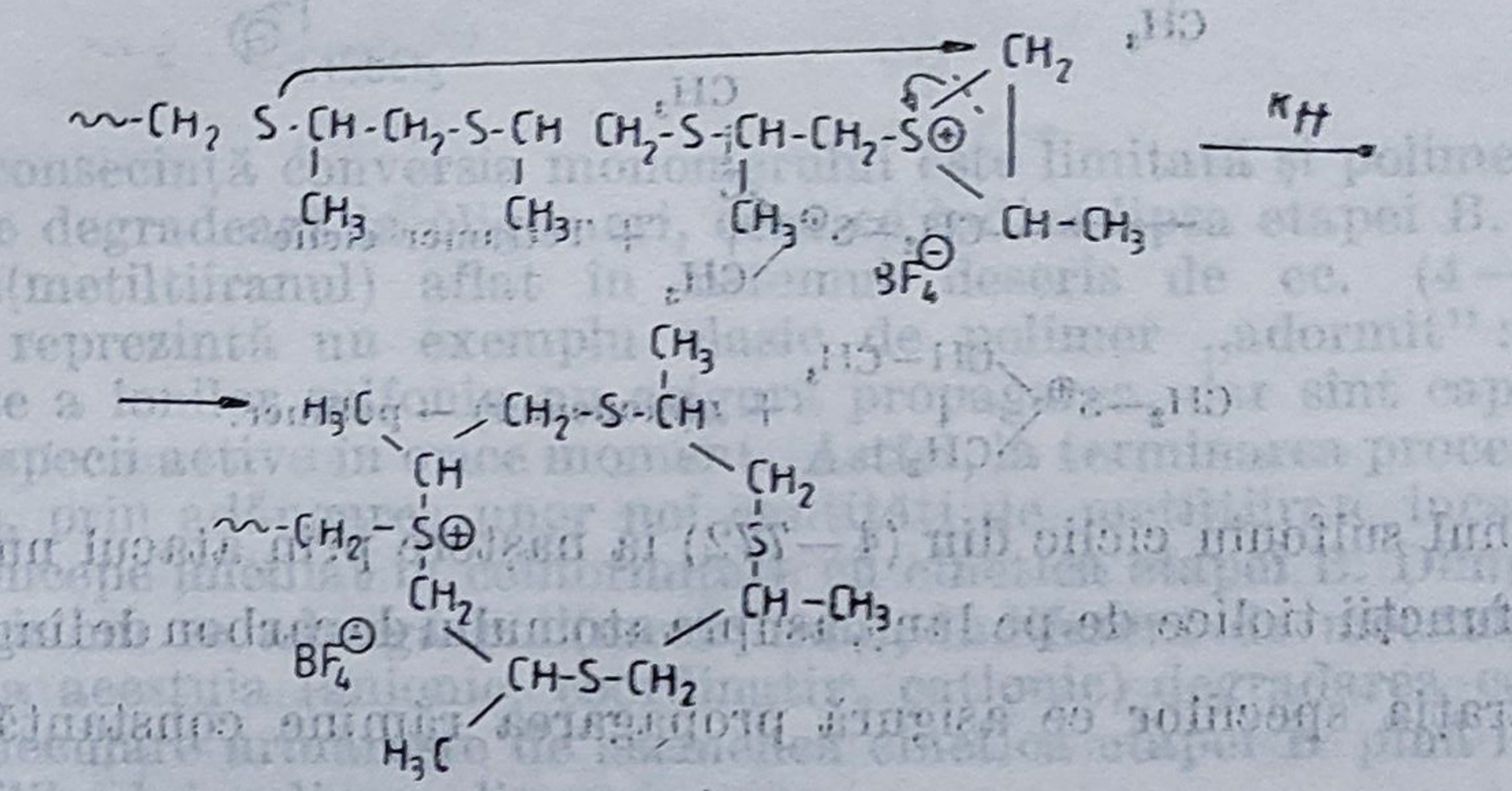
Etapa A



(4—768)



(4—769)



(4—770)

Reacţia de terminare este monomoleculară

$$\ln ([[M]_0/[M]_f) = (k_p/k_{tt})\,[I_0] \qquad (4—771)$$

unde $[M]_0$ şi $[I]_0$ sînt concentraţiile iniţiale ale monomerului şi respectiv iniţiatorului, k_p şi k_{tt} sînt coeficienţii de viteză la propagare şi respectiv terminare temporară iar M_f este concentraţia monomerului în sistem la finele stadiului A. Din panta reprezentării (fig. 94) s-a determinat $k_p/k_t = 9{,}1$ L/mol.

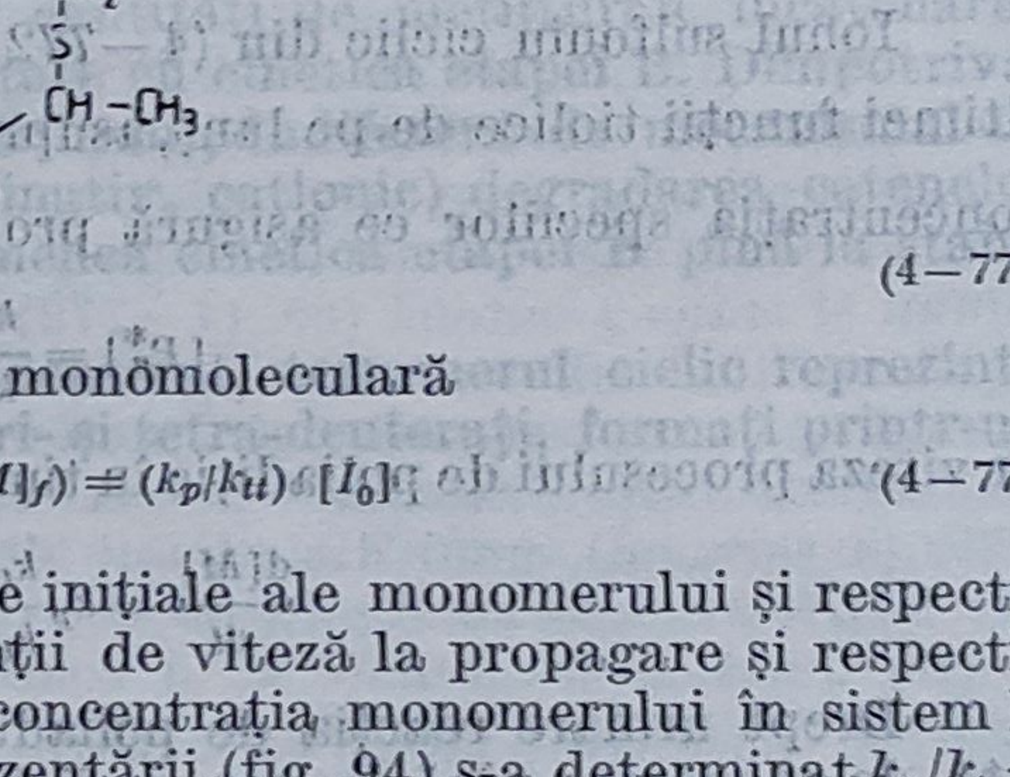
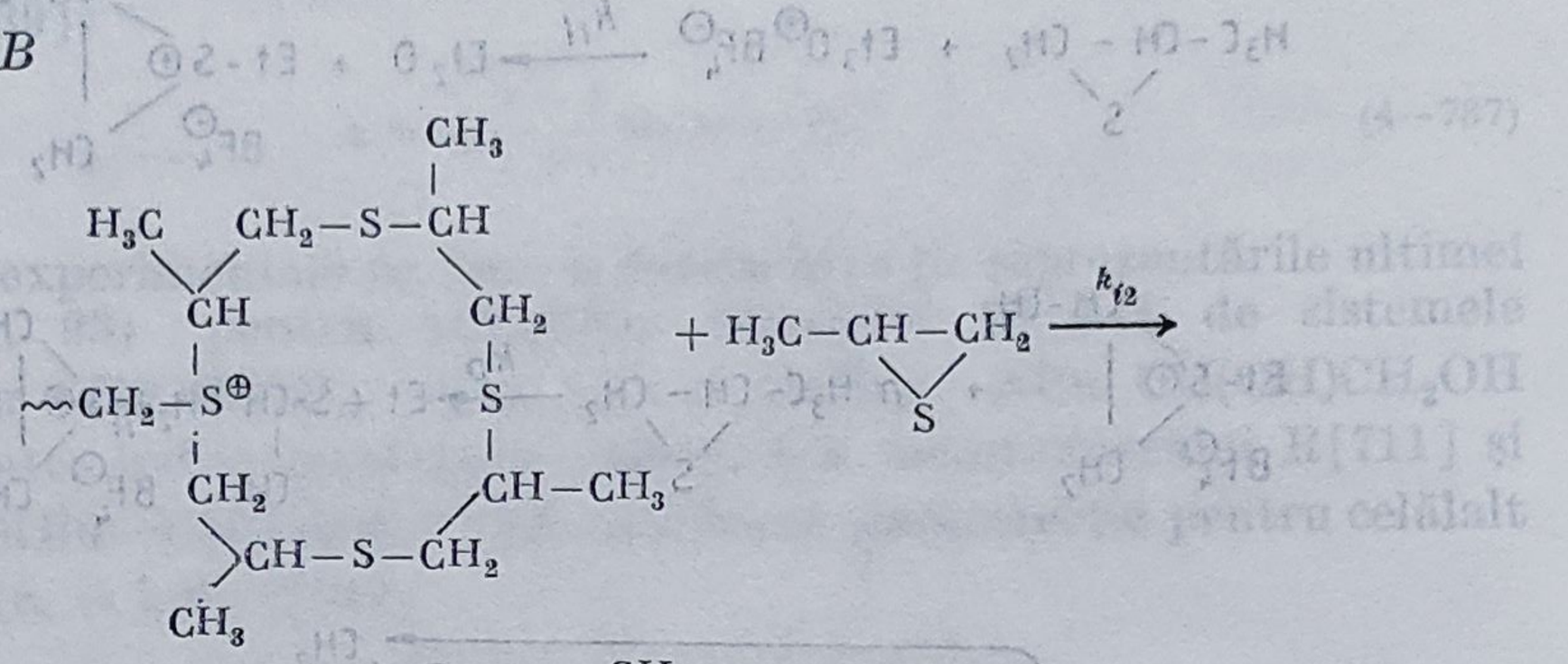


Fig. 94. — Poliadiţia metiltiiranului iniţiată de $Et_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$. Determinarea raportului k_p/k_{tt} [1145].

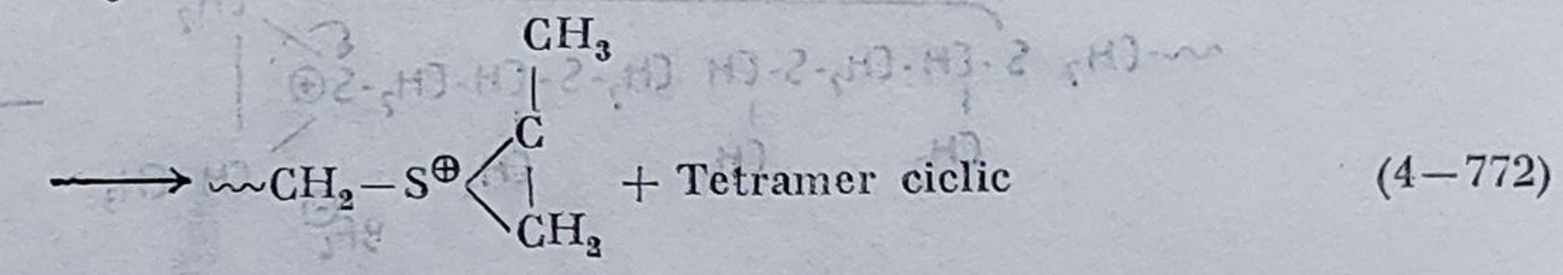
Reacţia de terminare temporară a etapei A este de ordinul I faţă de iniţiator şi independentă de concentraţia monomerului. În etapa urmă-

toare, B, poliadiţia este reiniţiată (k_{i_2}) prin formarea unui ion sulfoniu ciclic cu 3 termeni ce desăvîrşeşte procesul :

Etapa B



(4—772)



(4—773)

Ionul sulfoniu ciclic din (4—772) ia naştere prin atacul nucleofil al ultimei funcţii tiolice de pe lanţ, asupra atomului de carbon delîngă $\sim S^{\oplus}<$

Concentraţia speciilor ce asigură propagarea rămîne constantă :

$$[P_n^*] = \frac{k_{i_2}}{k_{tt}} [I]_0 \qquad (4-774)$$

iar viteza procesului de poliadiţie în timpul acestei etape se exprimă astfel :

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \frac{k_{i_2}}{k_{tt}} [I]_0 [M]. \qquad (4-775)$$

Drept urmare reacţia de poliadiţie în stadiul B este de ordinul I faţă de monomer pînă la conversii înalte.

În tabela 114 se prezintă rapoartele k_p/k_{tt} şi $k_p k_{i_2}/k_{tt}$ pentru o serie de sisteme de iniţiere rapidă şi cantitativă [1146].

Tabela 114

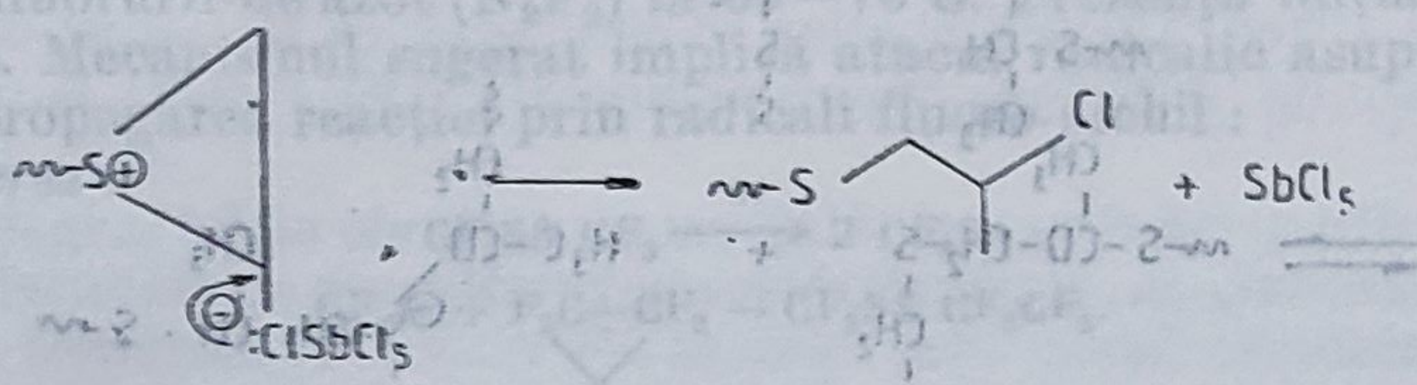
Date cinetice privind poliadiţia cationică a metiltiiranului în CH_2Cl_2 [1146] la 0°C

Sistemul de iniţiere	k_p/k_{tt} (L/mol)	$k_p k_{i_2}/k_{tt}$ (L/mol·sec)
$Et_3O\,BF_4$	9,1	0,06
$Et_3O\,PF_6$	11,5	0,08
$Et_3O\,SbCl_6$	8,1	b)
$BF_3 \cdot OEt_2/H_2O$	8,1	0,07
$HClO_4$	7,9	0,09
$CH_3O\,SO_2F$	a)	0,06

a) nedeterminat din cauza iniţierii încete.
b) nedeterminat din cauza terminării reacţiei.

Cu excepția sistemului Et_3OSbCl_6, toți ceilalți inițiatori au practic aceeași reactivitate, ceea ce reflectă instalarea echilibrului discutat anterior între ionii sulfoniu ciclici tensionați (3 termeni) și cei relaxați (12 termeni).

În ceea ce privește inițierea cu $Et_3O\ SbCl_6$, Van Ooteghem și Goethals [1145, 1146] au evidențiat reacția rapidă de terminare cauzată de atacul nucleofil al contraionului $SbCl_6^{\ominus}$:

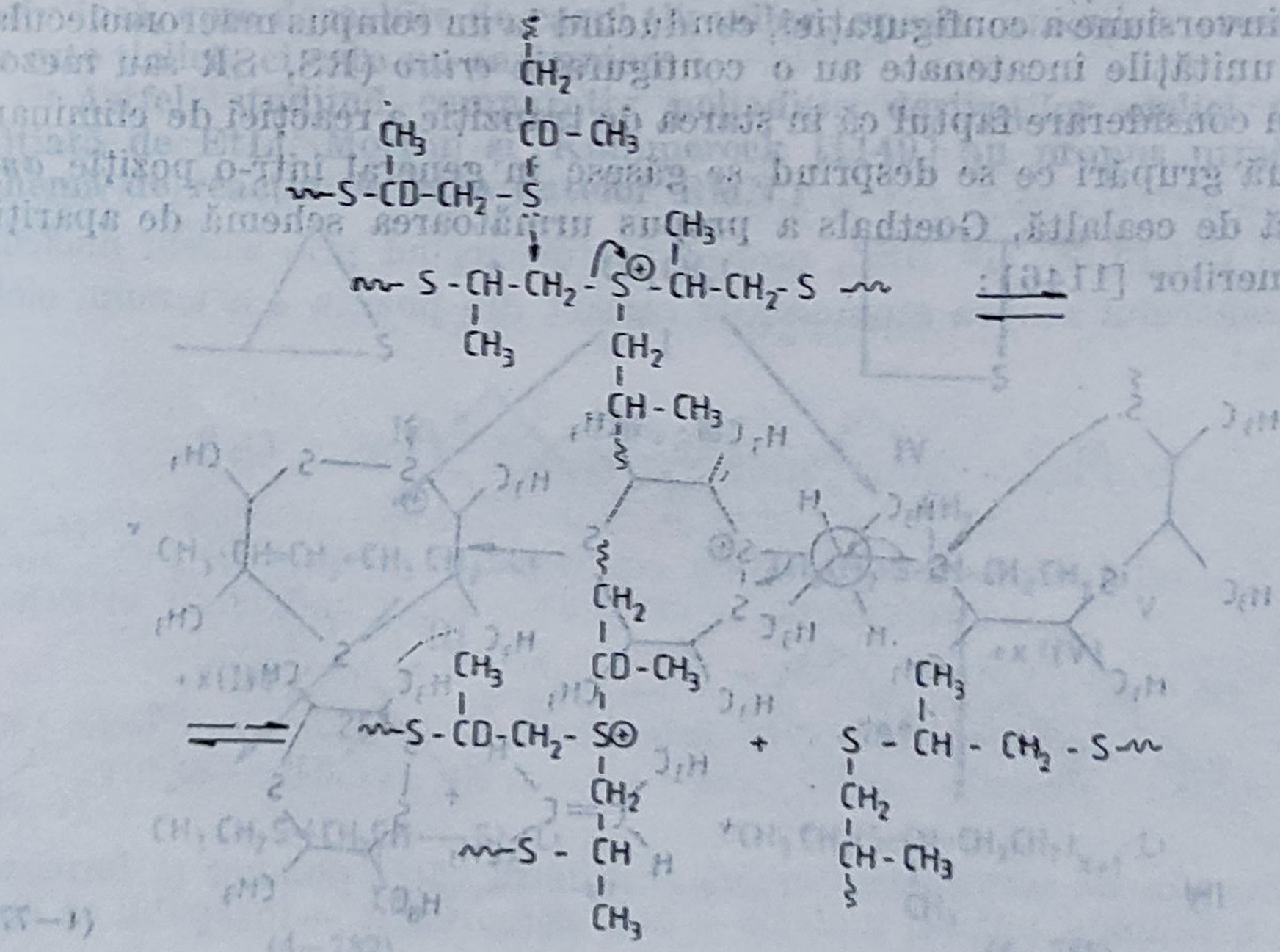


(4—776)

În consecință conversia monomerului este limitată și polimerul format nu se degradează la oligomeri, ceea ce indică lipsa etapei B.

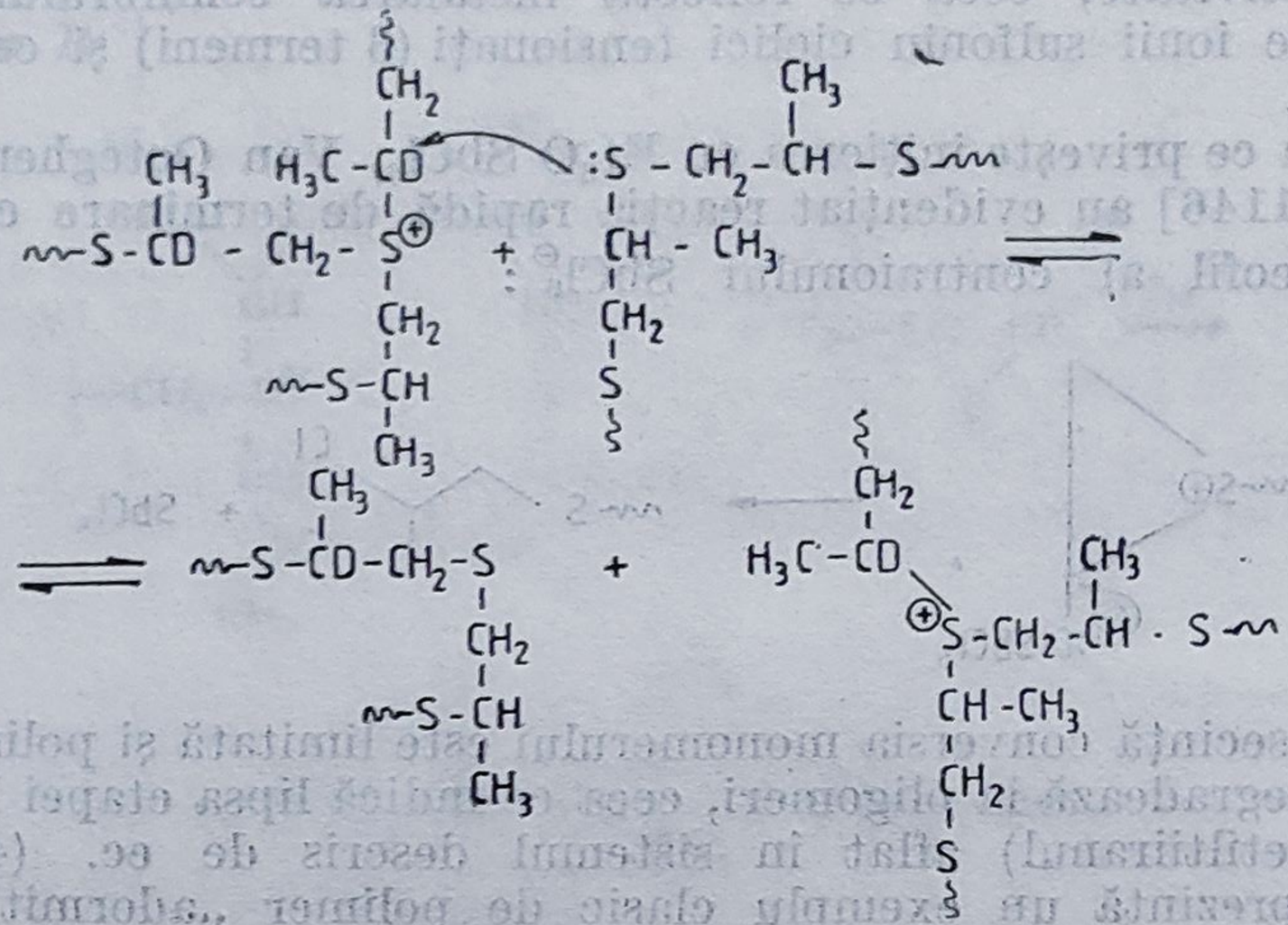
Poli(metiltiiranul) aflat în sistemul descris de ec. (4—768) — (4—773) reprezintă un exemplu clasic de polimer „adormit": marea majoritate a ionilor sulfoniu nu asigură propagarea, dar sînt capabili să genereze specii active în orice moment. Astfel, la terminarea procesului de poliadiție, prin adăugarea unor noi cantități de metiltiiran încatenarea acestuia începe imediat în conformitate cu cinetica etapei B. Dimpotrivă, dacă în sistem se adaugă poli(metiltiiran), indiferent de mecanismul de obținere a acestuia (anionic, coordinativ, cationic) degradarea catenelor macromoleculare urmărește de asemenea cinetica etapei B pînă la stabilirea echilibrului polimer-oligomer.

Dacă al doilea polimer este deuterat, tetramerul ciclic reprezintă un amestec de produși mono-, di-, tri- și tetra-deuterați, formați printr-un mecanism de transalchilare [1146]:



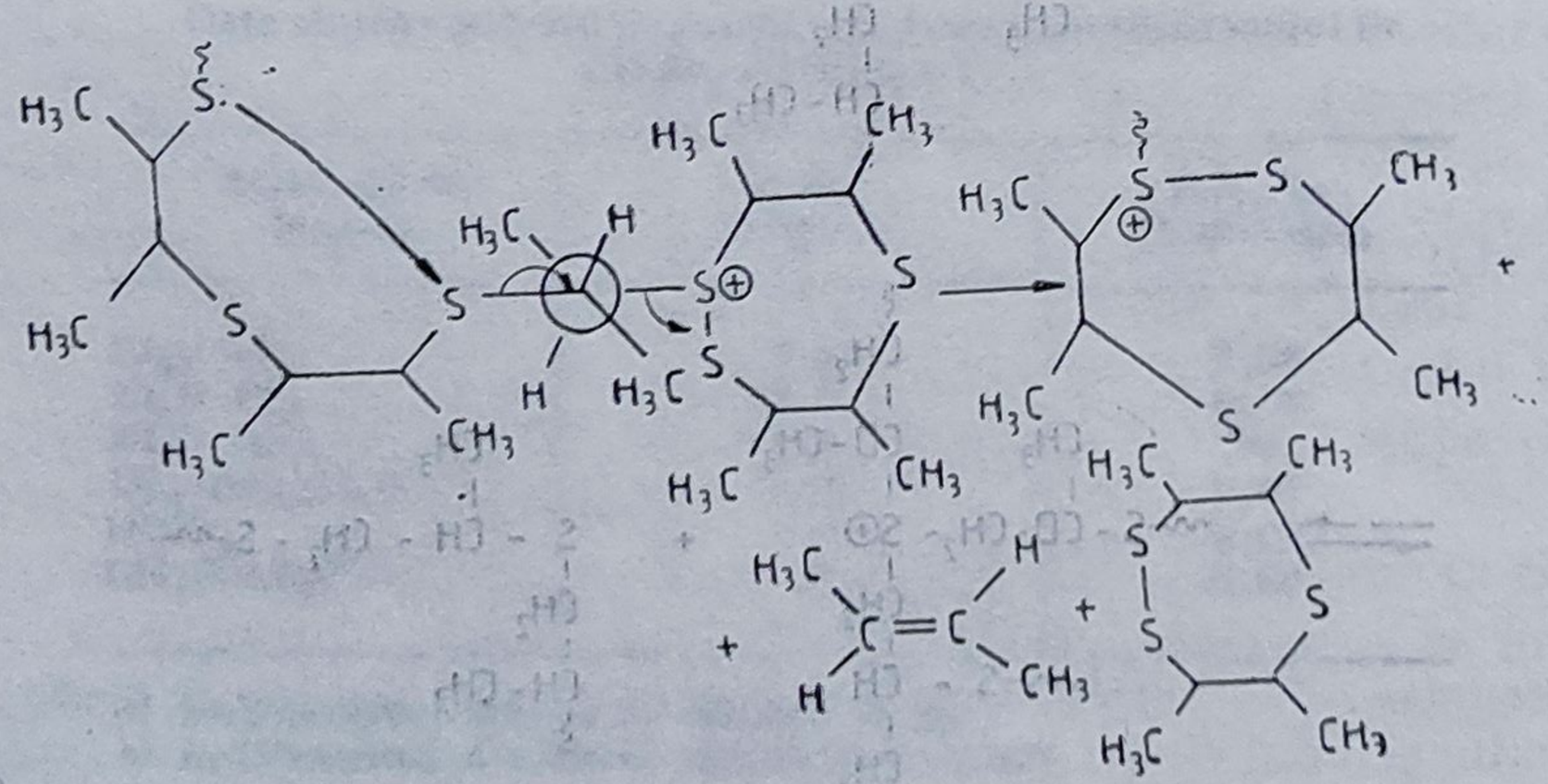
(4—777)

respectiv :



(4—778)

Viteza procesului de depoliadiție (degradare) și structura oligomerilor depinde de cea a monomerului tiiranic ce stă la baza compusului macromolecular [1145—1147]. Astfel poli(metiltiiranul) și poli(etiltiiranul) conduc lent, în prezența inițiatorilor cationici sau a speciilor „adormite", la tetrameri, în timp ce poli(trans-2,3-dimetiltiiranul) se degradează rapid la un amestec echimolecular de 3,5,6,7-tetrametil-1,2,5-tritiaciclo-heptan și trans-2-butenă (ec. (4—779)). În ultimul caz monomerul trans-2,3-dimetiltiiranul are o configurație *treo* (RR sau SS). Dacă poliadiția decurge printr-un atac S_{N^2} al funcției sulfură din molecula de monomer disubstituit asupra atomului de carbon din poziția α a ionului sulfoniu ciclic (3 termeni), unul din atomii de carbon asimetrici ai acestuia va suferi o inversiune a configurației, conducînd la un compus macromolecular în care unitățile încatenate au o configurație *eritro* (RS, SR sau mezo). Luînd în considerare faptul că în starea de tranziție a reacției de eliminare cele două grupări ce se desprind se găsesc în general într-o poziție *anti* una față de cealaltă, Goethals a propus următoarea schemă de apariție a oligomerilor [1146] :



(4—779)

B.3. *Poliadiția radicalică a tiiranilor*

De regulă, tiiranii nu se încatenează prin desfacerea homolitică a ciclului. Excepția o constituie tetrafluor tiiranul, care este rezistent la atacul agenților nucleofili în vederea unei poliadiții ionice, dar reactiv în privința formării polimerilor prin inițiere radicalică [1148].

Poliadiția este completă la iradierea monomerului cu radiații ultraviolete în prezența unor inițiatori de genul bis(trifluorometil) disulfurii sau al trans-difluorurii de azot (N_2F_2) la 60—70°C. Prezența inițiatorilor este imperativă. Mecanismul sugerat implică atacul radicalic asupra atomului de sulf și propagarea reacției prin radicali fluoro-alchil :

Inițierea :

$$CF_3SS\ CF_3 \xrightarrow{h\nu} 2\ CF_3S.$$

$$CF_3S. + F_2C{-}CF_2 \rightarrow CF_3SS\ CF_2CF_2. \qquad (4-780)$$

(S)

Propagarea :

$$CF_3SS\ CF_2CF_2 + n \overset{F_2C-CF_2}{\underset{S}{\diagup\diagdown}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CF_3S[S\ CF_2CF_2]_n - S\ CF_2\ CF_2. \qquad (4-781)$$

$T_t = 175°$

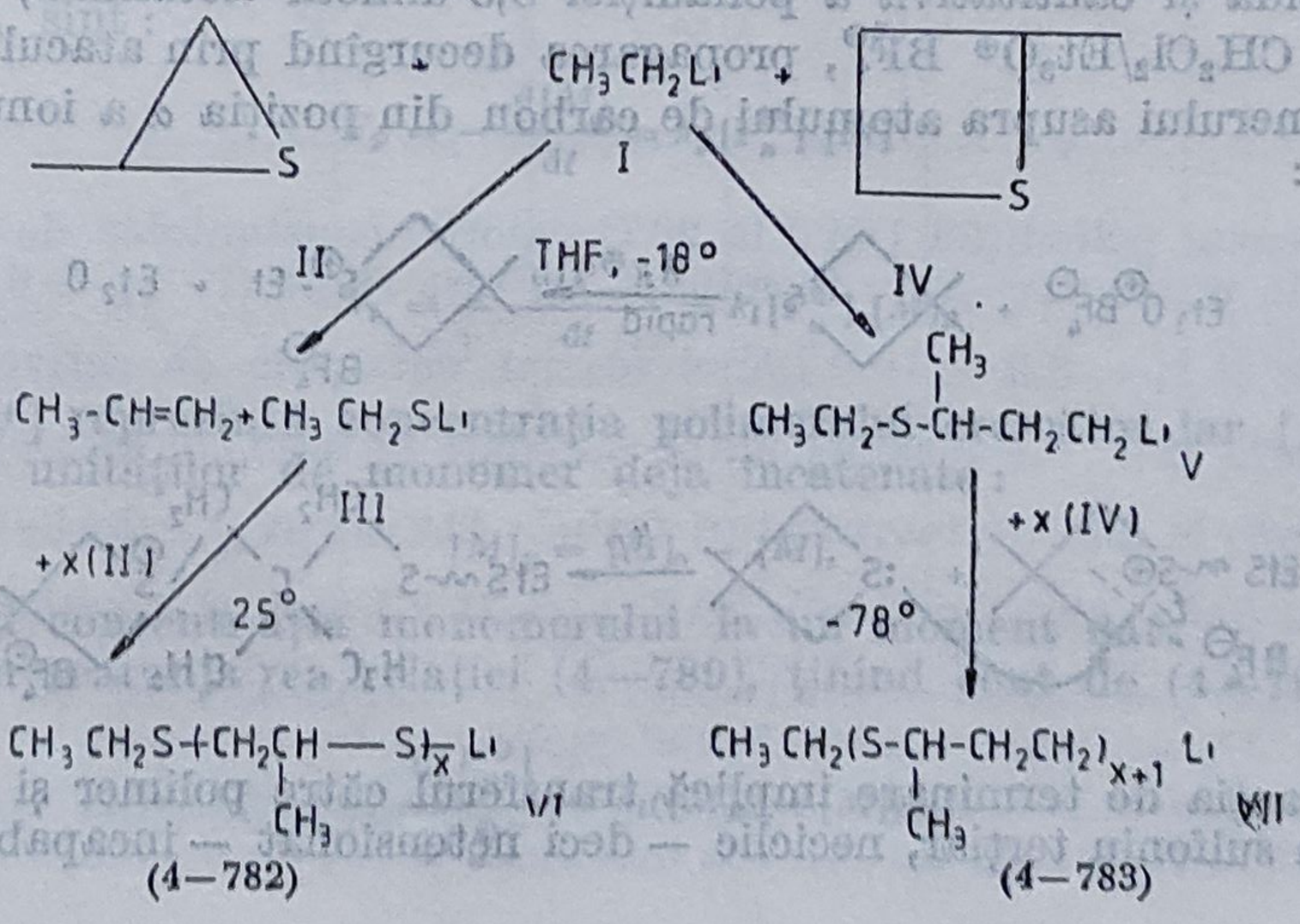
Mecanismul radicalic a fost confirmat și de faptul că s-au obținut copolimeri cu tetrafluor etilena (inițiator N_2F_2, $t = 55°$) și propilena (inițiatori peroxidici din sistemul BEt_3/O_2 la temperaturi joase) [1148].

C. *Poliadiția tiaciclobutanului și compușilor derivați (n = 3)*

C.1. *Poliadiția anionică a tietanilor*

După cum s-a arătat anterior, bazicitatea oxetanilor — analogii cu oxigen ai tietanilor — împiedică încatenarea acestora prin mecanisme anionice. Bazicitatea tietanilor este însă considerabil mai mică, astfel încît devine posibilă poliadiția acestora inițiată de baze. În mod semnificativ însă, spre deosebire de cazul tiiranilor, specia anionică crescătoare nu este tiolică, ci este un carbanion.

Astfel, studiind comparativ poliadiția derivaților ciclici cu sulf inițiată de EtLi, Morton și Kammereck [1149] au propus următoarea schemă de reacție pe baza datelor RMN :



(4—782) (4—783)

Specia carbanionică a fost bine evidenţiată în spectrele RMN ale produsului V sau VI ca un triplet ($\mathscr{T} = 10{,}95$, $J = 8{,}5$ cps) faţă de cuartetul aceleiaşi specii din spectrul RMN al iniţiatorului ($\mathscr{T} = 11{,}05$, $J = 8{,}4$).

Compusul macromolecular (VII) are caracter „viu" şi poate iniţia polimerizarea stirenului datorită prezenţei la capătul lanţului a unei grupări alchil-litiu, obţinîndu-se astfel un bloccopolimer poli(2-metil tietan-co-stiren), în timp ce tiolatul de la finele catenelor de poli(metiltiiran), (VI), nu poate asigura activitatea necesară creării unui anion crescător de stiren. În mod similar se comportă ca iniţiatori de polimerizare a stirenului derivatul tio-organometalic (V) (activ) şi sarea (III) (inactivă).

Acest din urmă compus, (III), este inactiv de altfel şi la încatenarea 2-metil tietanului, în conformitate cu propagarea poliadiţiei tietanilor prin carbanioni.

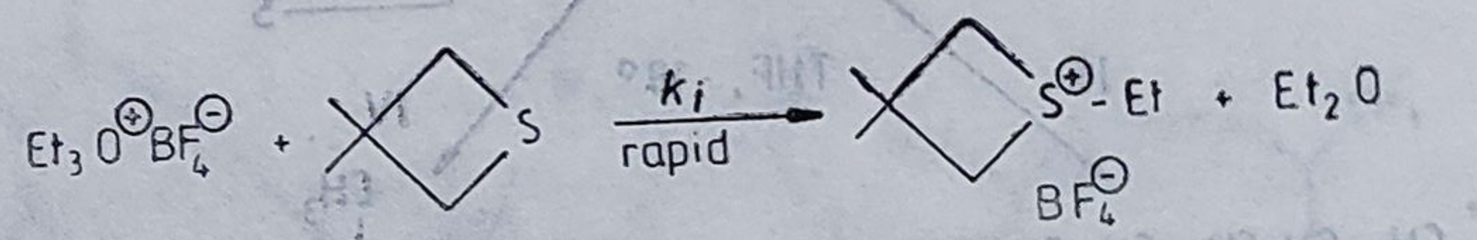
Bloccopolimeri de tipul ABA s-au obţinut de asemenea prin poliadiţia tietanilor (A) iniţiată de compuşi organo-litici, urmată de adăugarea unor diene (B) şi apoi din nou a tietanilor [1150—1152].

Tiaciclopentanul şi tiacicloheptanul nu deschid ciclul în prezenţa derivaţilor RLi(I) sau a sărurilor tiolice (IV) [1149].

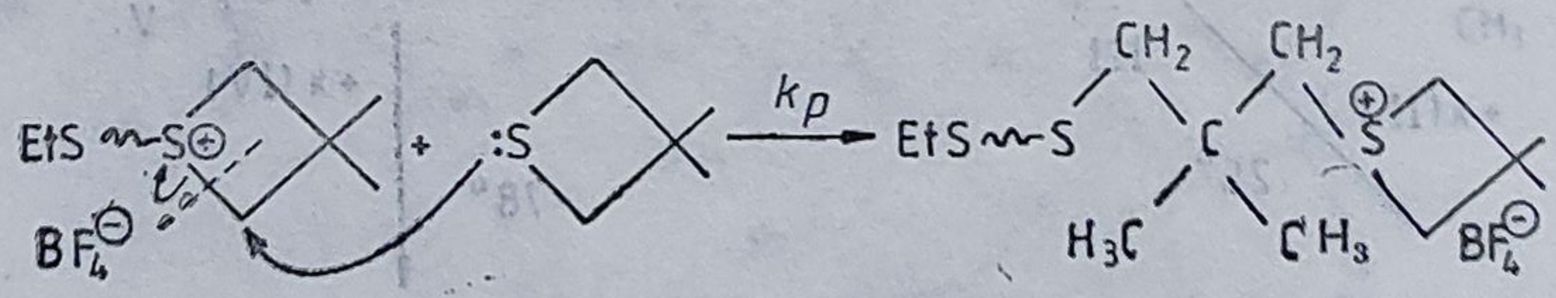
C.2. *Poliadiţia cationică a tietanilor*

Poliadiţia cationică a tietanului a fost realizată prima dată de către Bost şi Conu în 1933, utilizînd HCl drept iniţiator [1153]. Cercetări sistematice au fost întreprinse în anii '60, o dată cu lucrările lui Foldi şi Sweeny [1154] care au iniţiat procesul poliadiţiei 2,2-dimetil tietanului la 25°C cu $BF_3 \cdot OEt_2$ (produsul obţinut, cu vîscozitatea inerentă 0,6, a fost transformat prin oxidare în polisulfonă) şi ale lui Stille şi Empen [1155] care au indicat o varietate de iniţiatori pentru poliadiţia cationică a tietanilor printre care BF_3, PF_5 şi sistemul $AlEt_3/H_2O$.

Procesul de încatenare cationică a tietanilor este similar celui de la poliadiţia oxetanilor. Goethals şi col. [1145] au observat o reacţie de iniţiere rapidă şi cantitativă a poliadiţiei 3,3-dimetil tietanului, DMT, în sistemul $CH_2Cl_2/Et_3O^{\oplus}\ BF_4^{\ominus}$, propagarea decurgînd prin atacul nucleofil al monomerului asupra atomului de carbon din poziţia α a ionului ciclic sulfoniu :



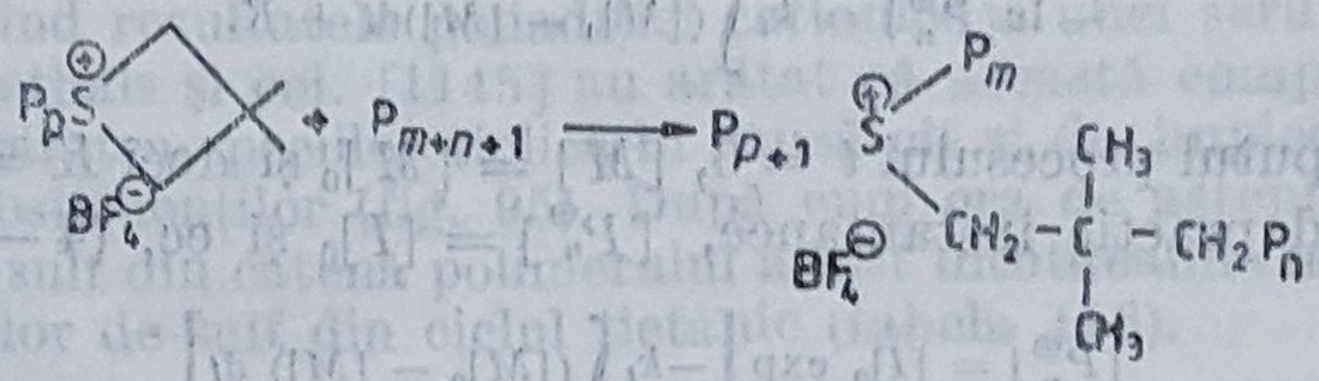
(4—784)



(4—785)

Reacţia de terminare implică transferul către polimer şi formarea unui ion sulfoniu terţiar, neciclic — deci netensionat — incapabil să con-

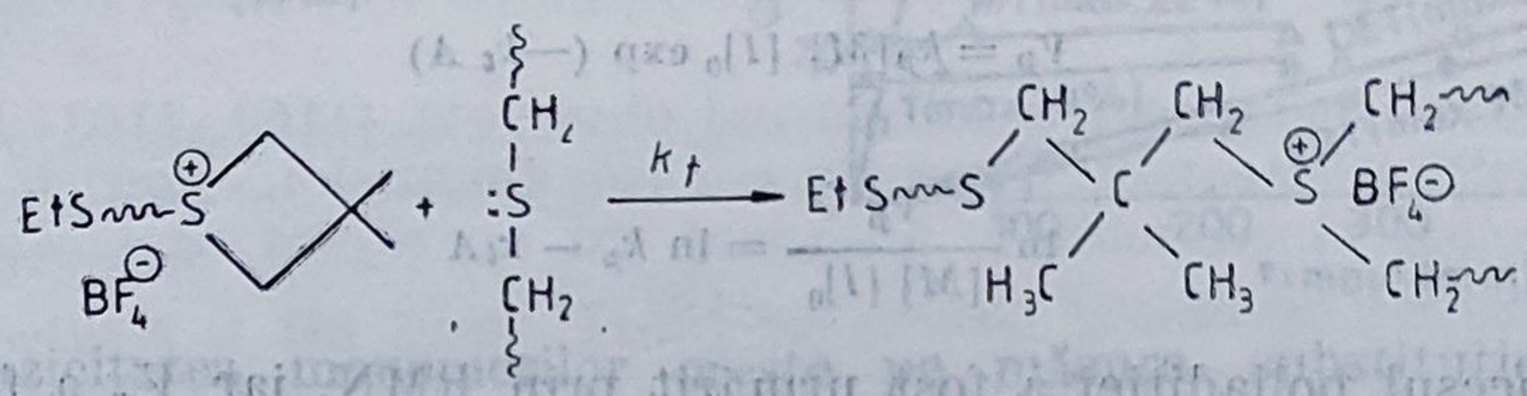
tinue lanțul cinetic :



(4—786)

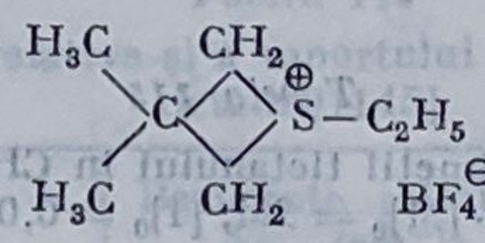
unde prin P se abreviază lanțurile de polimer iar m, n și p, reprezintă gradele de poliadiție.

Incapacitatea de a reacționa a noului ion sulfoniu, apărut prin interacția dintre un atom de sulf de la lanțul P_{m+n+1} și ionul sulfoniu ciclic de la unitatea terminală a catenei P_p, se datorează bazicității crescute a acestuia față de atomul de sulf din ciclul tietanic :



(4—787)

Faptul este oglindit și de împrejurarea că tetrafluoroboratul de 1-etil-3,3-dimetil trimetilensulfoniu cu structură tietanică :



este un inițiator eficace pentru poliadiția tietanilor [1156], rezultatele fiind identice cu cele obținute l a inițierea cu $BF_3 \cdot OEt_2$ pentru care Goethals și Drijvers [1157] au propus următoarea analiză cinetică în starea nestaționară de încatenare.

Vitezele în etapa de poliadiție (propagare), V_p, și în cea de terminare, V_t, sînt :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P_n^{\oplus}]\,[M] \qquad (4-788)$$

și

$$V_t = -\frac{d[P^{\oplus}]}{dt} = k_t[P_n^{\oplus}]\,[M]_p \qquad (4-789)$$

unde $[P^+]$ reprezintă concentrația polimerului crescător iar $[M]_p$ concentrația unităților de monomer deja încatenate :

$$[M]_p = [M]_0 - [M], \qquad (4-790)$$

$[M]$ fiind concentrația monomerului la un moment dat.

Prin rearanjarea relației (4—789), ținînd cont de (4—790) :

$$-\frac{d[P_n^{\oplus}]}{[P_n^{\oplus}]} = k_t([M]_0 - [M])\,dt \qquad (4-791)$$

și prin reintegrare, rezultă :

$$-\ln[P_n^{\oplus}] = k_t \int ([M]_0 - [M])\mathrm{d}t + K. \qquad (4-792)$$

La începutul procesului $t = 0$, $[M] = [M]_0$ și deci $K = -\ln [P_n^{\oplus}]_0$. Inițierea fiind practic instantanee, $[P_n^{\oplus}] = [I]_0$ și ec. (4–792) devine :

$$[P_n^{\oplus}] = [I]_0 \exp\left[-k_t \int ([M]_0 - [M])\ \mathrm{d}t\right] \qquad (4-793)$$

sau

$$\overline{[P_n^{\oplus}]} = [I]_0 \exp\ (-k_t A), \qquad (4-794)$$

unde A este aria de sub curba reprezentării $([M]_0 - [M])/t$ pînă la timpul t. Combinînd ec. (4–788) și (4–794) se obține expresia finală a vitezei de poliadiție funcție numai de constantele de viteză :

$$V_p = k_p[M]\ [I]_0 \exp\ (-k_t\ A) \qquad (4-795)$$

sau

$$\ln \frac{V_p}{[M]\ [I]_0} = \ln\ k_p - k_t A \qquad (4-796)$$

Procesul poliadiției a fost urmărit prin RMN, iar V_p a fost determinată din înclinația tangentei în diferite puncte ale curbelor conversie/timp. Reprezentarea $\ln(V_p/[M][I]_0)$ față de A este o dreaptă cu panta k_t și intersecția la ordonată $\ln k_p$.

Tabela 115

Poliadiția 3,3-dimetil tietanului în CH_2Cl_2 inițiată de $Et_3O^+\ BF_4^-$. $[M]_0 = 2M$; $[I]_0 = 0{,}02M$ [1157]

T(°C)	$10^3 k_p$ L/mol·sec	$10^4 k_t$ L/mol·sec
0	1,15	1,33
10	3,17	2,67
20	6,50	3,33
30	12,50	6,17

În cazul poliadiției DMT la 20°C valorile constantelor de viteză în etapele de propagare și de terminare au fost respectiv $k_p = 6{,}5 \times 10^{-3}$ L/mol·sec și $k_t = 3{,}3 \times 10^{-4}$ L/mol·sec iar entalpiile de activare, ΔH^{+}, și entropiile, ΔS^{+}, ale acelorași etape calculate pe baza constantelor k_t și k_p determinate la diferite temperaturi (tabela 115) au avut valorile $(\Delta H^{+})_p = 52{,}3$ kJ/mol (12,5 kcal/mol), $(\Delta H^{+})_t = 31$ kJ/mol (7,4 kcal/mol), respectiv $(\Delta S^{+})_p = -108$ J/grad·mol (–26 cal/grad·mol) și $(\Delta S^{+})_t = -205$ J/grad·mol (–49 cal/grad·mol).

Valoarea raportului $k_t/k_p \simeq 1/20$ oglindește competiția stabilită la propagare între atomul de sulf din monomer și cei de pe lanț.

Poliadiţia cationică a tietanilor reprezintă un exemplu clasic de „sinucidere" a polimerului, i.e. reacţia de terminare decurge în principal prin transfer către monomer sau către polimer [1146, 1158].

Analizînd rezultatele poliadiţiei cationice a unei serii de monomeri tietanici Goethals şi col. [1145] au arătat că această competiţie depinde atît de bazicitatea speciilor tiolice în cauză cît şi de împiedicările sterice datorate substituenţilor (fig. 95). După cum era de aşteptat, bazicitatea atomilor de sulf din catena polimerului a fost întotdeauna mai mare decît cea a atomilor de sulf din ciclul tietanic (tabela 116).

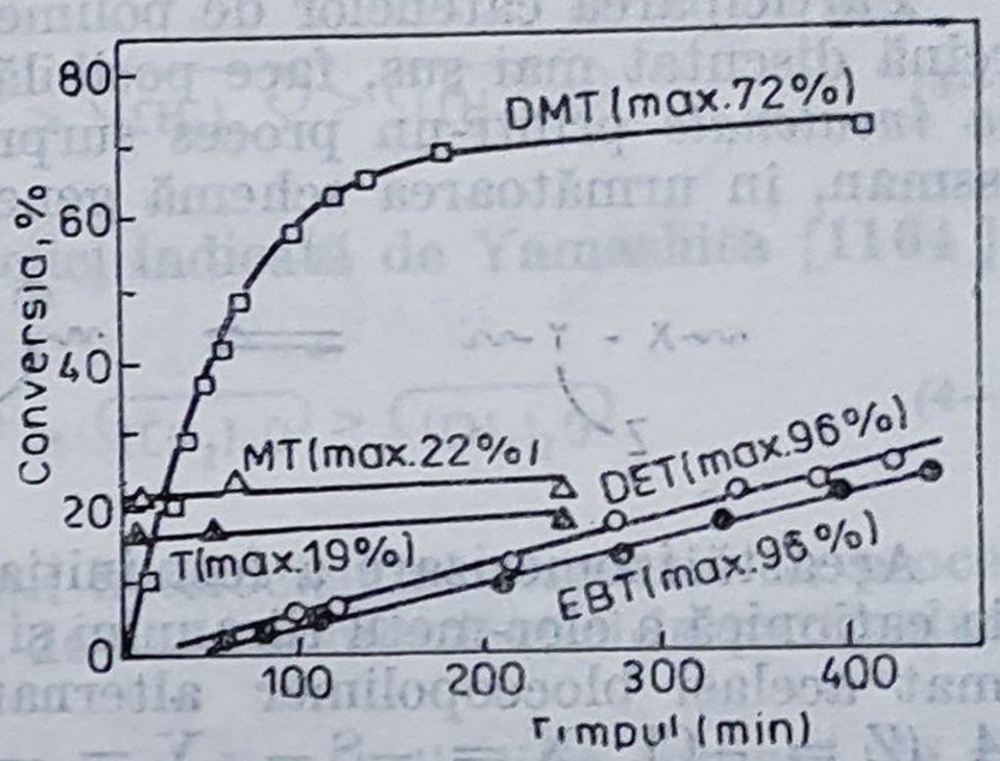
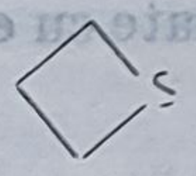
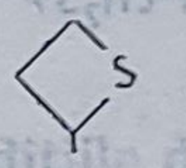
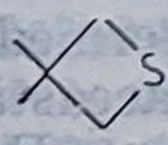


Fig. 95. — Curbele conversie-timp pentru poliadiţia tietanilor în CH_2Cl_2 la 20° [1145].

Bazicitatea monomerilor creşte pe măsura substituţiei astfel:
tietan > α-metil tietan > 3,3-dimetil tietan > 3,3-dietil tietan
(T) (MT) (DMT) (DET)

Tabela 116

Valorile bazicităţii relative şi a raportului k_p/k_t pentru o serie de tietani [1145]

Monomer		Bazicitate relativă $\Delta\nu_{OH}(cm^{-1})$		$(\Delta\nu_{OH})^{b)}$ (cm^{-1})	k_p/k_t
Structura	Abreviere	Monomer[a)]	Polimer		
	T	241	252	11	1,1
	MT	252	261	9	2,4
	DMT	248	255	7	28,0
	DET	250	255	5	450,0

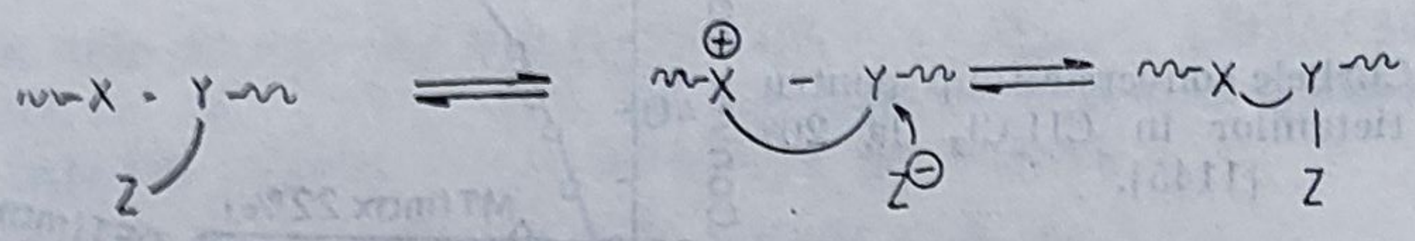
[a)] $\Delta\nu_{OH}$ este diferenţa dintre maximele de absorbţie ale funcţiei —OH din fenol şi din complexul fenol/monomer, respectiv fenol/polimer, format prin legătură de hidrogen.
[b)] $(\Delta\nu_{OH})$ este diferenţa dintre ν_{OH} a monomerului şi ν_{OH} a modelului macromolecular (oligomer).

în timp ce valorile rapoartelor k_p/k_t scad în același sens. În mod similar, împiedicările sterice, mai importante în polimeri decît în monomeri urmăresc aceeași ordine a rapoartelor de viteză:
poli(T) < poli(MT) < poli(DMT) < poli(DET).

Împiedicările sterice reduc valorile k_t.

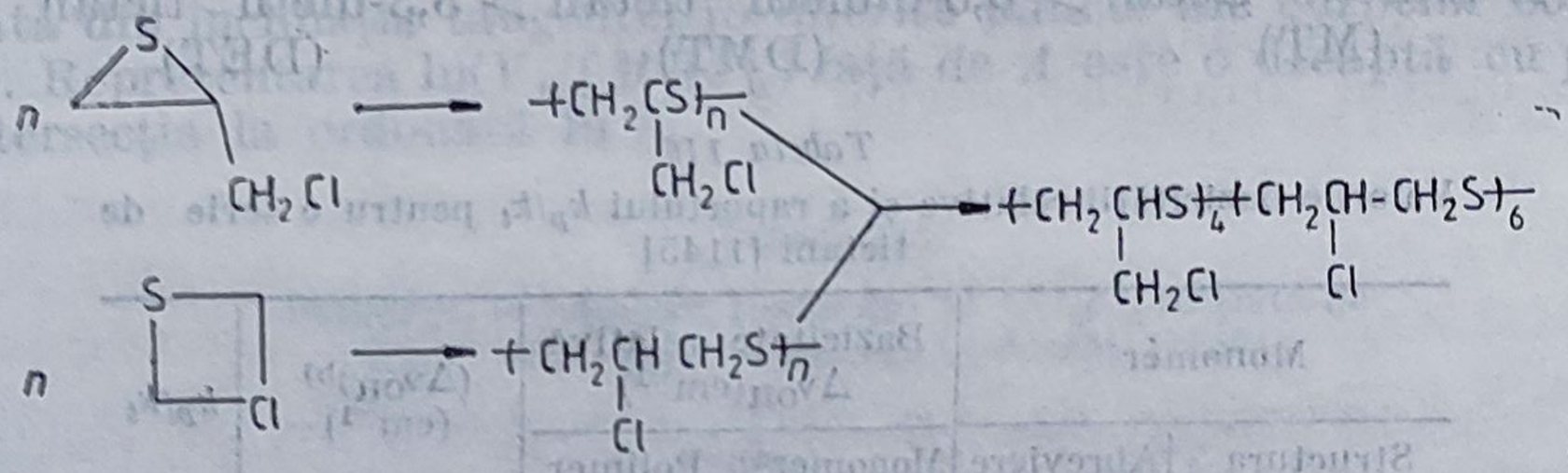
În ceea ce privește natura ionilor, liberi sau perechi, ce asigură propagarea, aceasta este determinată de polaritatea mediului de sinteză: în CH_2Cl_2 poliadiția DMT prin ioni liberi este de 70 ori mai rapidă decît prin perechi de ioni, în timp ce în $C_6H_5NO_2$ vitezele sînt aproape egale.

Participarea catenelor de polimer în reacție, pe lîngă transferul de sarcină discutat mai sus, face posibilă *izomerizarea unităților de monomer deja încatenate* printr-un proces surprins prima dată de către Tirrell și Zussman, în următoarea schemă generală [1159—1163]:



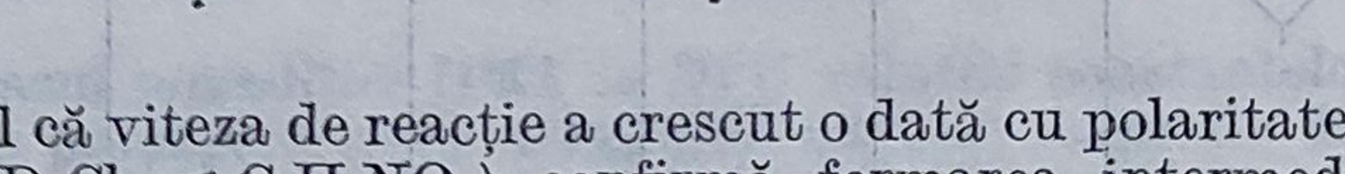
(4—797)

Această izomerizare a fost inițial observată [1162, 1163] la poliadiția cationică a clor-metil tiiranului și 2-clor tietanului, cazuri în care s-a format același bloccopolimer alternant cu un raport al blocurilor de 6 : 4 (Z = —Cl, X = —S—, Y = —CH—):



(4—798)

Mecanismul de rearanjare presupune formarea unui intermediar ionic — treaptă determinantă de viteză — în conformitate cu ec. (4—797):



(4—799)

Faptul că viteza de reacție a crescut o dată cu polaritatea solventului ($CHCl_3 < CD_2Cl_2 < C_6H_5NO_2$) confirmă formarea intermediarului ionic ca treaptă determinantă de viteză. Constantele pentru această izomerizare reversibilă au valori cuprinse între $3{,}3 \times 10^{-7}$ sec^{-1} (în $CHCl_3$) și $4{,}2 \times \times 10^{-7}$ sec^{-1} (în $C_6H_5NO_2$) [1163].

D. *Poliadiția sulfurilor ciclice superioare* ($n \geqslant 4$)

Tiaciclopentanul (tetrahidrotiofuranul) și 7-tiabiciclo 2.2.1 heptanul nu se încatenează în prezența inițiatorilor cationici sau anionici. Diferența de reactivitate față de omologii cu oxigen, tetrahidrofuranul sau 7-oxabiciclo 2.2.1. heptanul, nu derivă din bazicitățile deosebite ale celor două

tipuri de heterocicluri ci din valorile tensiunilor din nucleu : 23,57 kJ/mol (5,63 kcal/mol) pentru $\overbrace{(CH_2)_4O}$ și doar 8,24 kJ/mol (1,97 kcal/mol) pentru $\overbrace{(CH_2)_4S}$, ce reflectă rigiditatea mai mare a nucleului THF în care legăturile C—O au lungimea de 1,43 Å, față de 1,81 Å cît au legăturile C—S din tiaciclopentan [1155].

Ordinea bazicității în seria tiacicloalcanilor, stabilită de Still și Empen [1155] :

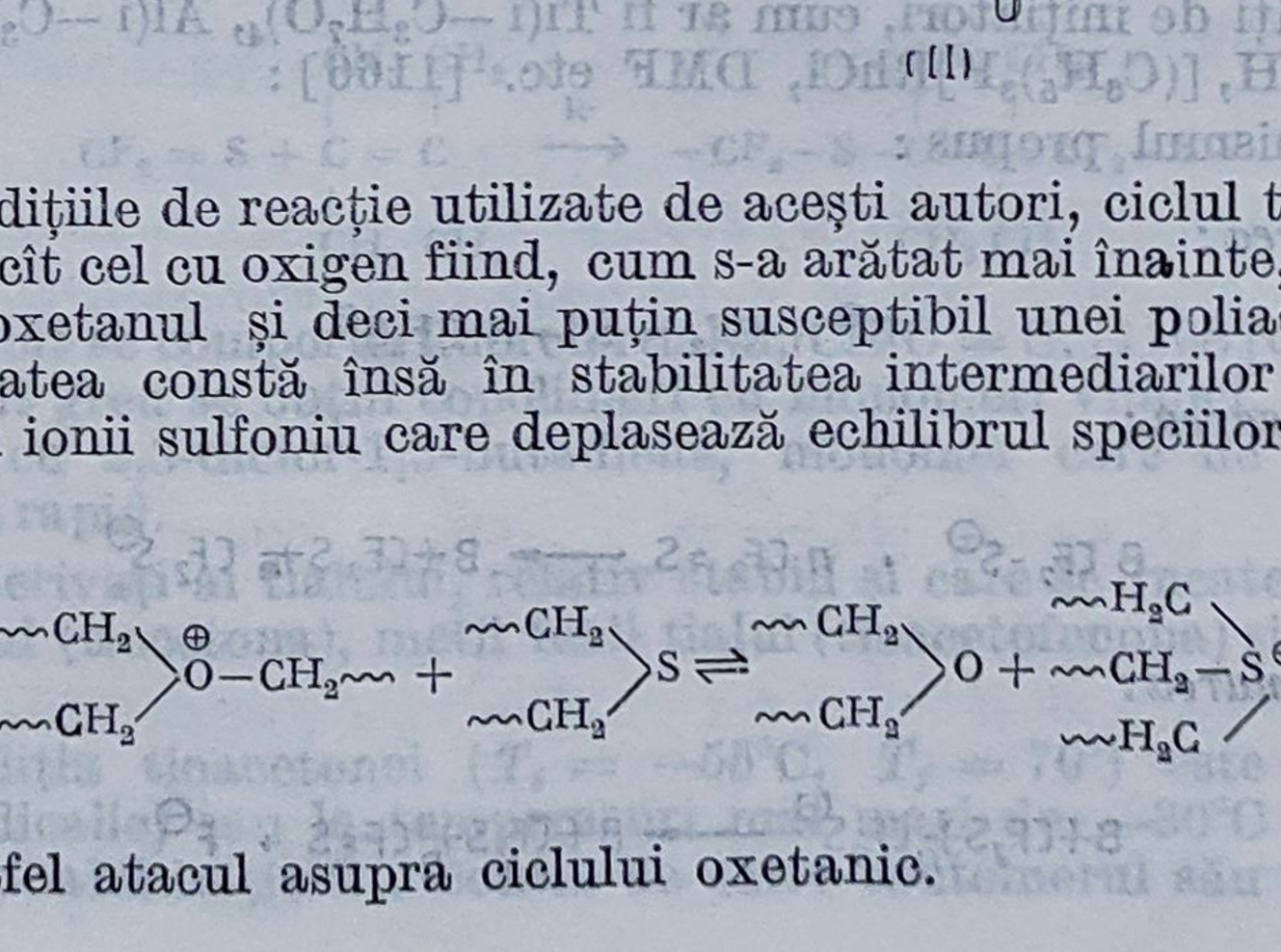
$$\overbrace{(CH_2)_4S} > \overbrace{(CH_2)_5S} > \overbrace{(CH_2)_3S} > \overbrace{(CH_2)_2S} \qquad (4-800)$$

este deosebită de cea a esterilor ciclici indicată de Yamashita [1164] :

$$\overbrace{(CH_2)_3O} > \overbrace{(CH_2)_4O} > \overbrace{(CH_2)_5O} > \overbrace{(CH_2)_2O} \qquad (4-801)$$

și nu reprezintă ordinea reactivității heterociclului respectiv în procesul încatenării, care este dependentă și de natura substituției în particular în seria tiiranului.

Goethals și Du Prez [1165] au studiat poliadiția inițiată de BF_3 a unui spiroderivat care conține atît ciclul oxetanic cît și cel tietanic, 2-oxa-6-tia[3.3]spiroheptanul :



(II) (4—802)

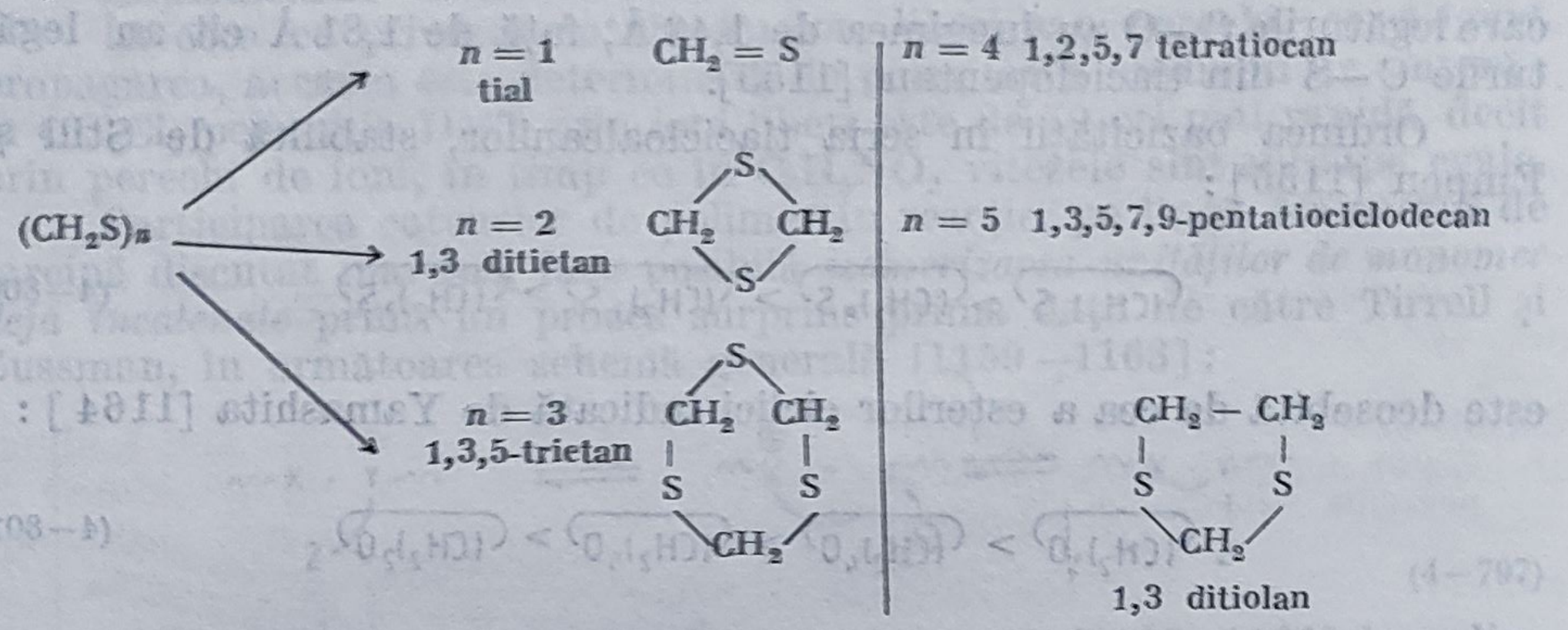
În condițiile de reacție utilizate de acești autori, ciclul tietanic pare mai activ decît cel cu oxigen fiind, cum s-a arătat mai înainte, o bază mai slabă decît oxetanul și deci mai puțin susceptibil unei poliadiții inițiate acid. Realitatea constă însă în stabilitatea intermediarilor ionici, mai mare pentru ionii sulfoniu care deplasează echilibrul speciilor active spre dreapta

(4—803)

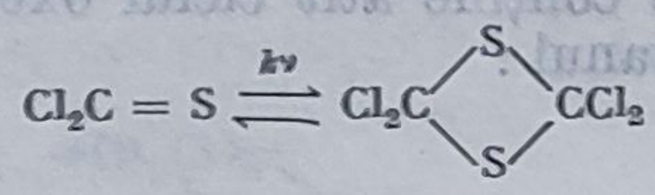
inhibînd astfel atacul asupra ciclului oxetanic.

E. *Poliadiția heterociclurilor cu doi sau mai mulți atomi de sulf separați*

Deoarece nu se pot face generalizări, se prezintă următoarele combinații ale căror omologi cu oxigen au fost discutați în capitolul anterior :

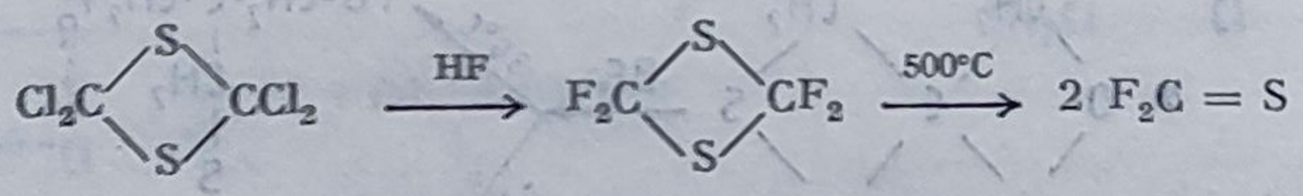


Ditianul este dimerul ciclic al tioformaldehidei (tial). Tialul nu s-a izolat decît sub forma polimerilor săi, nefiind cunoscut în stare liberă. Derivatul dihalogenat, tiofosgenul, este însă stabil și dimerizează dînd compus ditianic :



(4—804)

care s-a utilizat la sinteza difluortialului [1166, 1167] :



2,2,4,4 tetraclor 1,3 ditietan — 2,2,4,4 tetrafluor 1,3 ditietan — Fluorură de tiocarbonil (difluortial)

(4—805)

Difluortialul se încatenează anionic la temperaturi scăzute în prezența unei varietăți de inițiatori, cum ar fi $Ti(i-C_3H_7O)_4$, $Al(i-C_3H_7O)_3$, Et_3N, $(i-C_3H_7)_2NH$, $[(C_6H_5)_3P]RhCl$, DMF etc. [1166] :

Mecanismul propus :

Inițierea :

$$B^{\ominus} + CF_2 = S \rightarrow B\,CF_2S^{\ominus} \qquad (4-806)$$

Propagarea :

$$B\,CF_2\text{-}S^{\ominus} + n\,CF_2 = S \longrightarrow B\text{+}CF_2S\text{+}_n\,CF_2\,S^{\ominus} \qquad (4-807)$$

Terminarea :

$$B\text{+}CF_2S\text{+}_n\,CF_2S^{\ominus} \longrightarrow B\text{+}CF_2S\text{+}_n\,CF\text{=}S + F^{\ominus} \qquad (4-808)$$

Ionul $F^{\ominus}$ poate reiniția poliadiția, formîndu-se polimeri de genul

$$CF_3S\text{-}(CF_2S)_n\text{-}CF{=}S$$

Un caz special îl reprezintă poliadiția inițiată de DMF :

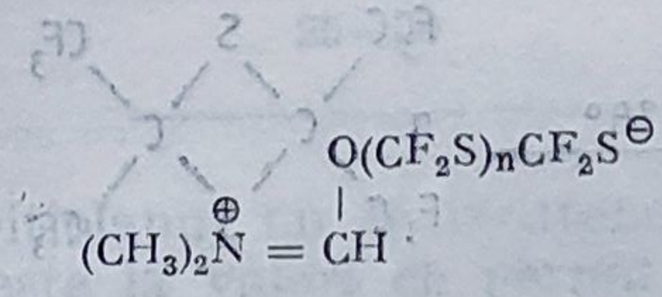
Inițierea

$$(CH_3)_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + CF_2=S \rightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}=\underset{\underset{O-CF_2S^{\ominus}}{|}}{CH} \qquad (4-809)$$

Propagarea

$$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}=\underset{\underset{O-CF_2S^{\ominus}}{|}}{CH} + n\,CF_2=S \rightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}=\underset{\underset{O(CF_2S)_nCF_2S^{\ominus}}{|}}{CH} \qquad (4-810)$$

Terminarea



$$\rightarrow (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}=\underset{\underset{O(CF_2S)_nCF}{|}}{CH}\overset{\overset{S}{\|}}{} + F^{\ominus} \qquad (4-811)$$

Polimerii pot atinge mase moleculare mari, $\overline{M}_n = 300\,000-400\,000$, sînt rezistenți la acizi și soluții bazice, dar se descompun în prezența aminelor sau supuși încălzirii, printr-un proces tip fermoar, similar degradării catenelor polieterice ale polialdehidelor.

Difluortialul se încatenează radicalic [1168] la temperaturi coborîte în prezența radicalilor generați de trialchilborani și oxigen [1169—1171] :

$$R_3B + O_2 \rightarrow R_2BO-OR \xrightarrow{2R_3B} R_2BOBR_2 + R_2BOR + 2R. \qquad (4-812)$$

Polimerii formați sînt similari celor sintetizați prin poliadiție anionică. Se obțin astfel, în condiții radicalice, o serie întreagă de copolimeri ai difluortialului cu olefine, monomeri vinilici, acrilici, diene neconjugate. Dienele conjugate inhibă poliadiția. Interesantă este copolimerizarea cu tetrametil etena, care nu se încatenează cu nici un alt compus datorită împiedecărilor sterice :

$$CF_2=S + \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C=C}}\overset{R\cdot}{\longrightarrow} -CF_2-S-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C-C}}-CF_2-S- \qquad (4-813)$$

Deosebit se comportă fluorclortialul, $ClFC=S$, [1168] compus foarte reactiv, încît greu se obțin copolimeri cu monomeri vinilici. S-au realizat copolimeri cu 2,3-diclor-1,3-butadiena, monomer care de asemenea se încatenează rapid.

Alți derivați ai tialului, relativ stabili și care se încatenează, includ dimetiltianul (tiocetona), metil fenil tialul (tioacetofenona) și hexafluortiocetona.

Poliadiția tioacetonei ($T_i = -55°C$, $T_f = 70°$) este spontană la lumină (radicalic) sau la temperaturi mai mari de —30°C (tabela 117) datorită probabil inițierii anionice de către tautomerul său tioenolic, pre-

zent în cantităţi apreciabile. La temperaturi joase (—50°) tioacetona se încatenează radicalic (ec. (4—812)) sau anionic cu t-BuOK; nu se formează însă copolimeri cu monomeri vinilici, acrilici (sau diene) şi nici cu aldehide sau epoxizi [1166].

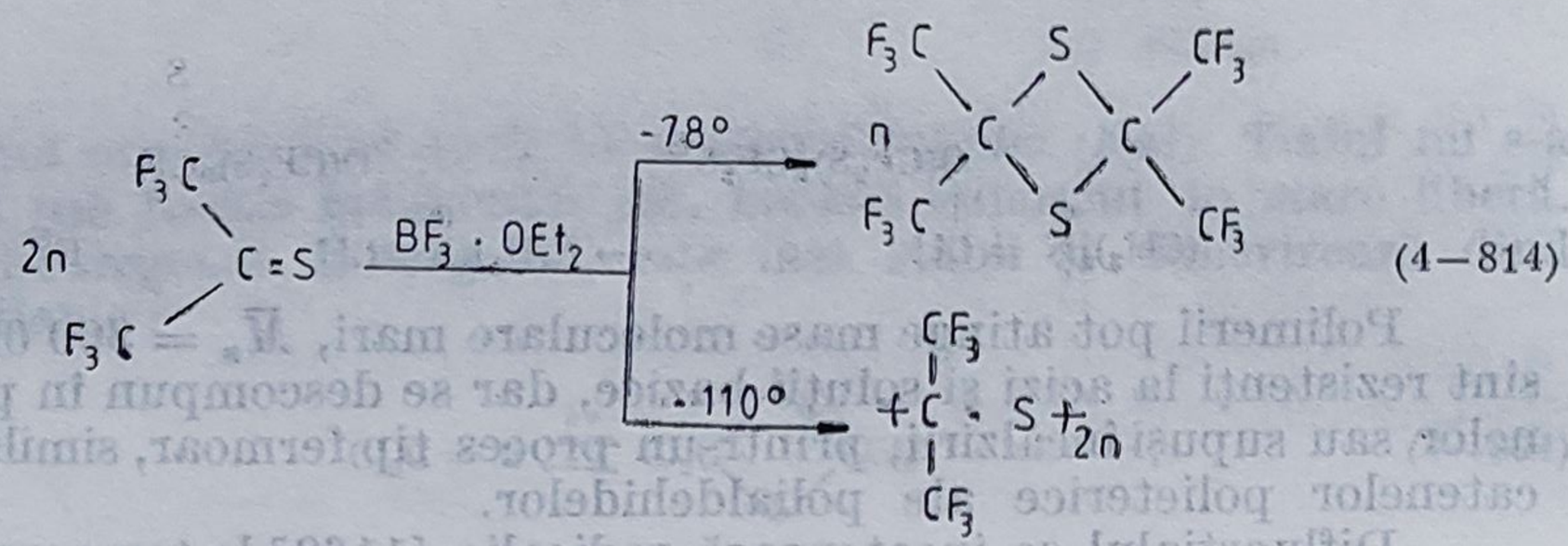
Tabela 117

Încatenarea spontană a tioacetonei [1166]

Temperatura de poliadiţie °C	Masa moleculară
—20	14 000
—10	9 200
0	6 500
20	2 500

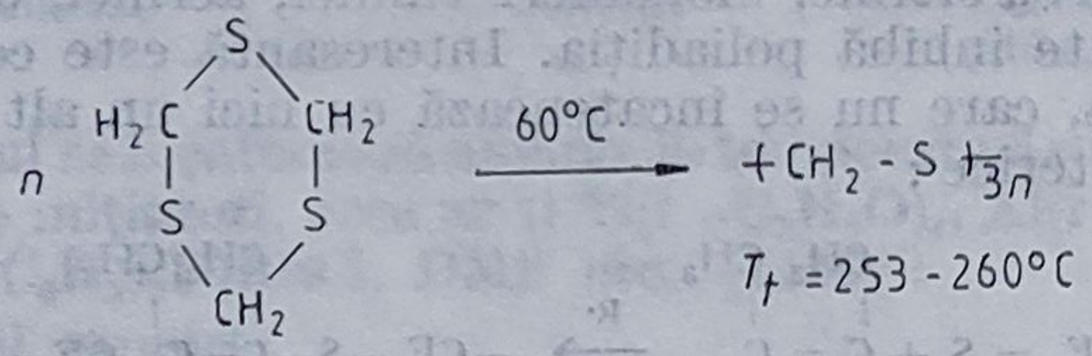
Tioacetofenona (T_t = —25°C) se încatenează de asemenea în mod spontan, la iradiere cu radiaţii UV sau în prezenţa iniţiatorilor anionici-coordinativi şi cationici de genul $AlEt_3$, $AlEt_2Cl$, $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_4$ [1166].

Hexafluortioacetona [1166] necesită la încatenare temperaturi foarte coborîte, deoarece chiar şi la —78°C, produsul unic al reacţiei este 2,2,4,4-tetrabis (trifluormetil)-1,3-ditianul. Iniţierea poate fi făcută cu DMF sau $BF_3 \cdot OEt_2$:



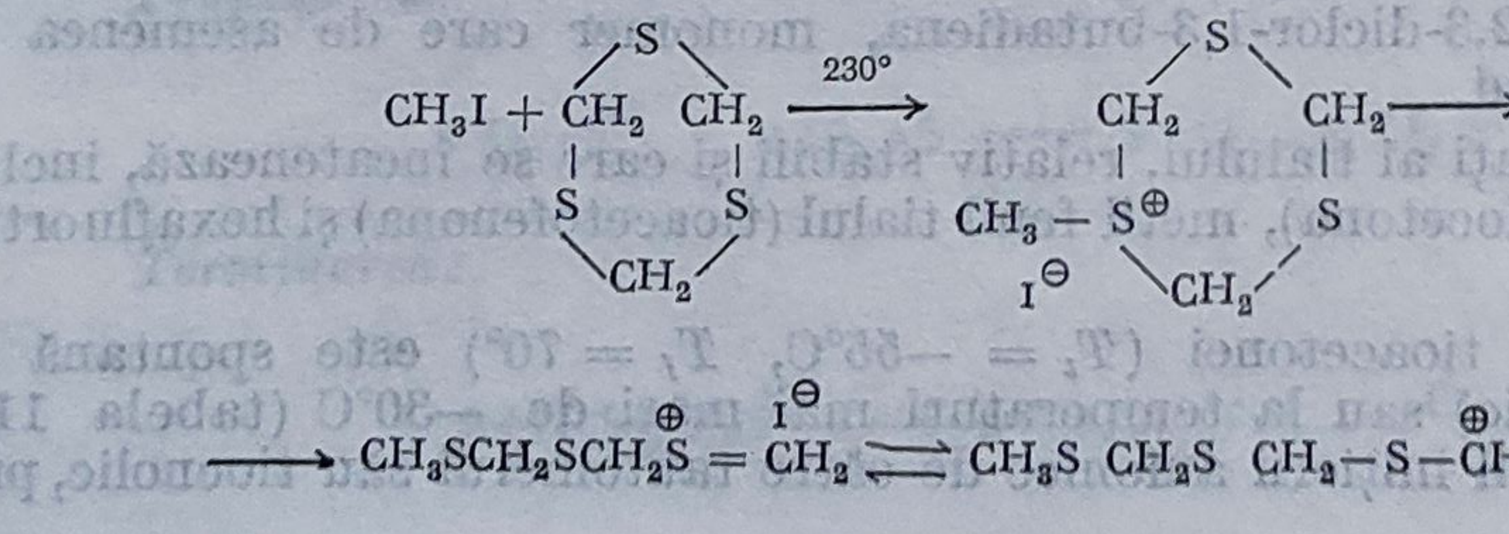
(4—814)

Tritianul (T_t = 218°C) este trimerul ciclic al tialului. Omologul său oxigenat este trioxanul. Tritianul conduce la poli(tioformaldehidă) prin iniţiere cationică (BF_3, CH_3I, SbF_5, $(CH_3)_2SO_4$) [1172] sau prin poliadiţie în stare solidă la iradiere cu radiaţii γ[1173, 1174] şi temperaturi ridicate (195°C):



(4—815)

Poliadiţia cationică [1172] decurge similar trioxanului prin formarea unui ion sulfoniu ciclic care se stabilizează prin rezonanţă cu un ion carboniu:



(4—816)

1,3,5,7 Tetratiocanul, tetramerul ciclic al tialului, a fost încatenat cationic cu BF_3 la 80° conducînd, la o poli(tioformaldehidă) cu $T_t = 245 - 255°C$ [1175]. Poliadiţia pentamerului ciclic, 1,3,5,7,9-pentatiociclodecanul s-a realizat în masă la 150°C sau în benzen (50°C), în prezenţa $BF_3 \cdot OEt_2$, polimerul avînd $T_t = 238 - 243°C$ [1176]. Din cele arătate mai sus rezultă că cele mai mari mase pentru poli(tioformaldehidă) se obţin prin iradiere. Variaţia temperaturii de topire cu gradul de încatenare este arătată în tabela 118.

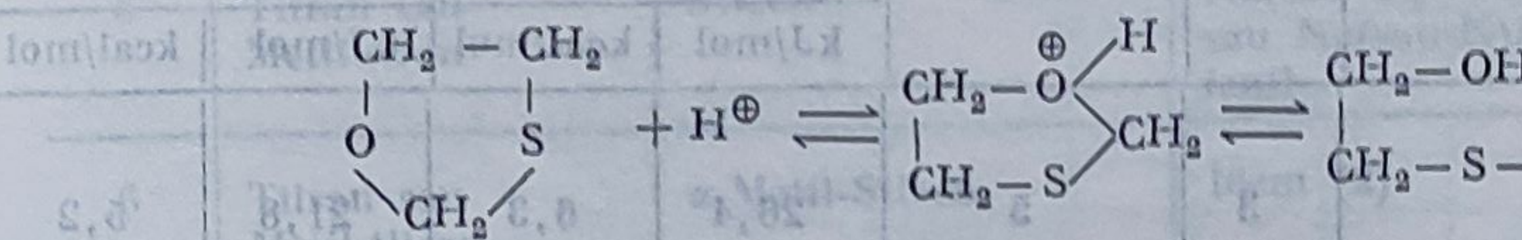
Tabela 118

Temperaturile de topire ale poli(tioformaldehidei) [1166]

$HS(CH_2S)_nH$ (n)	Temperatura de topire (°C)
2	70—80
4	110—120
14	200—210
20	210—220
25—30	240

1,3-Ditiolanul nu se încatenează datorită bazicităţii prea reduse; aceasta creşte la valori ce permit o încatenare cationică, înlocuind un atom de sulf cu oxigen:

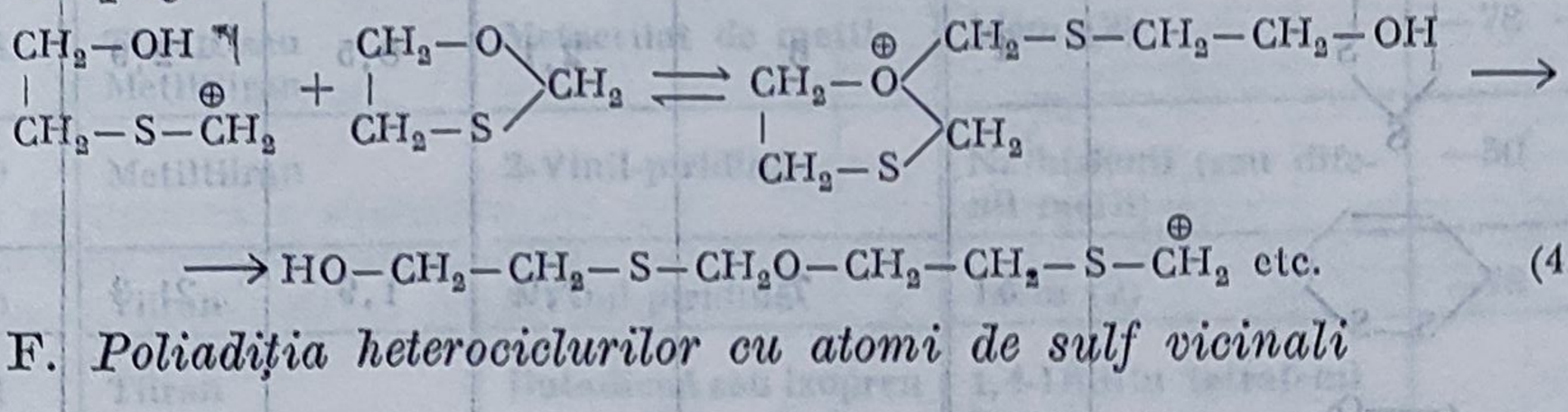
Iniţierea



1,3 oxatiolan

(4—817)

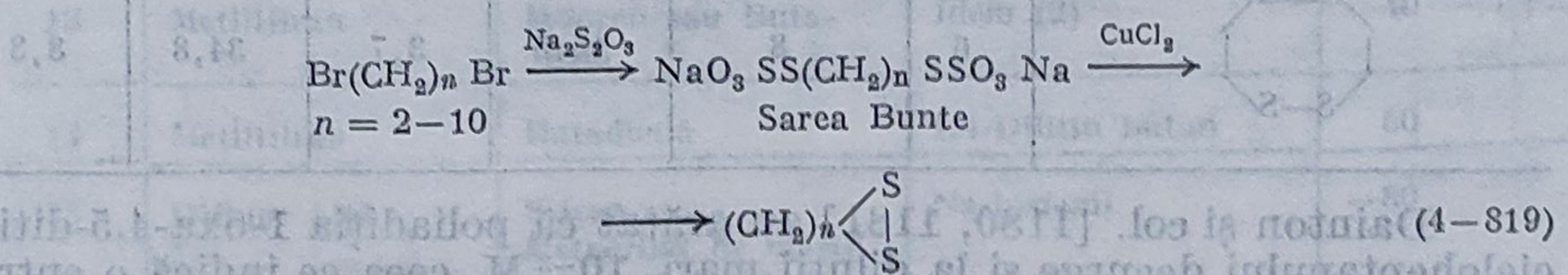
Propagarea



(4—818)

F. *Poliadiţia heterociclurilor cu atomi de sulf vicinali*

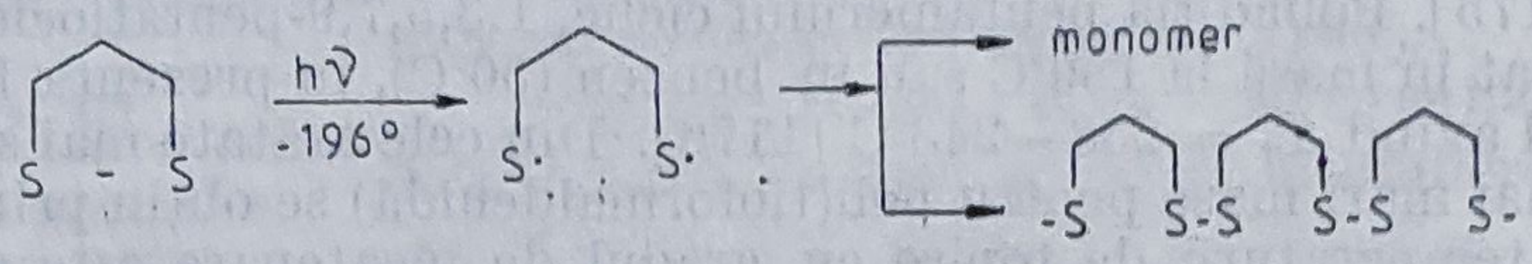
Affleck şi Doughterty [1177] au descris metoda generală de sinteză a heterociclurilor cu atomi de sulf vicinali (disulfuri) prin intermediul sărurilor Bunte:



(4—819)

1,2-Ditiaciclobutanul ($n = 2$) nu s-a putut izola deoarece polimerizează spontan. Ciclurile cu 5, 6, 8, 10 şi 12 atomi au fost mai reactive decît cele cu 7, 9 şi 11 termeni la încatenare în prezenţa iniţiatorilor cationici ($AlCl_3$).

Trimetilen disulfura ($n = 3$) este foarte activă și poate polimeriza la iradiere cu radiații ultraviolete [1178, 1179]:

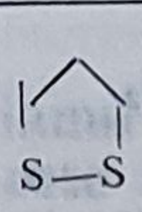
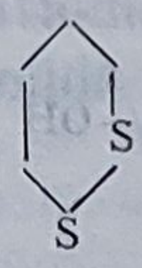
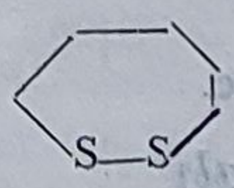
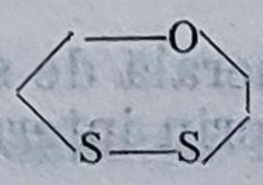
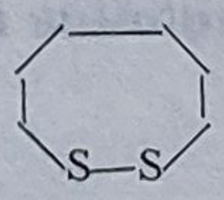


(4—820)

Dainton și col. [1180, 1181] au studiat termodinamica poliadiției acestor monomeri inițiată de $BF_3 \cdot OEt_2$ în dioxan. Entalpiile de încatenare sînt pozitive. Tabela 119 prezintă valorile acestor entalpii pentru $n = 3—6$ comparativ cu cele ale cicloalcanilor corespunzători. În tabel s-a inclus și valoarea entalpiei pentru poliadiția 1-oxa-4,5-ditiaciclohepta-nului, heterociclu ce se separă împreună cu 1,3-dioxa-6,7-ditiaciclonona-nul din sarea Bunte la sinteza disulfurilor cu $n = 4$ și respectiv $n = 5$. Ultimii doi compuși cu oxigen în ciclu se încatenează în prezența inițiatorilor cationici uzuali, acizi Brönsted sau Lewis (H_2SO_4, $FeCl_3$, BF_3, $AlCl_3$ etc.).

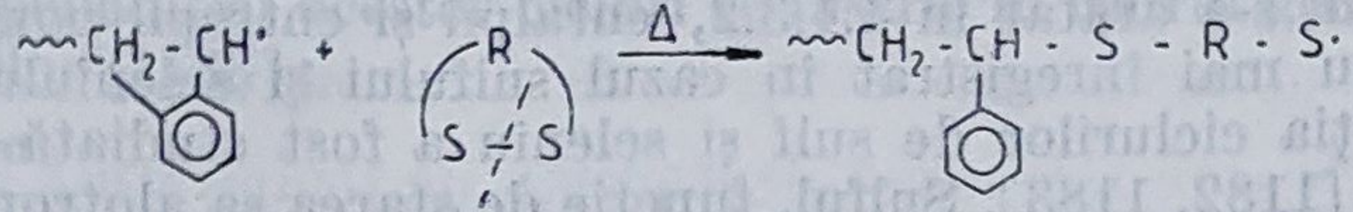
Tabela 119

Entalpiile de poliadiție ale ditiacicloalcanilor (la 26,9°C) și cicloalcanilor cu același număr de termeni (la 25°C) [1180, 1181]

Monomerul	n	Numărul de termeni din ciclu	$-\Delta H$			
			1,2-Ditiacicloalcanul		Cicloalcanul	
			kJ/mol	kcal/mol	kJ/mol	kcal/mol
	3	5	26,4	6,3	21,8	5,2
	4	6	2,1	0,5	—2,9	—0,7
	5	7	7,9	1,9	21,3	5,1
	—	7	10,5	2,5	21,3	5,1
	6	8	15,5	3,7	34,8	8,3

Dainton și col. [1180, 1181] au arătat că poliadiția 1-oxa-4,5-ditio-cicloheptanului decurge și la diluții mari, 10^{-2} M, ceea ce indică o entro-pie de încatenare $\Delta S^\circ > 12,5$ J/grad·mol (3 cal/grad·mol). Entropiile de poliadiție nu s-au determinat, deoarece toate ciclurile se încatenează cu valori pozitive ale căldurilor de polimerizare; pentru ca $\Delta G^\circ < 0$ urmează ca $\Delta S^\circ > 0$ în toate cazurile.

Tobolsky și Baysal au copolimerizat 1-oxa-4,5-ditiaciclohеptanul cu stirenul la încălzire (48 h la 130° și 48 h la 150°) obținînd oligomeri cu 1—9% S (4—17 atomi de sulf per lanț). La încălzire și atac radicalic legăturile S—S se desfac astfel încît copolimerii nu mai conțin punți ditiolice :



(4—821)

Copoliadiția anionică a unor combinații ciclice ce conțin atomi de sulf în nucleu este sintetizată în tabela 120. Metoda (poliadiției anionice

Tabela 120

Bloccopolimeri de tip $(A_m)(B_n)(A_m)$ obținuți prin poliadiția heterociclurilor cu sulf [1104]

Nr. crt.	Monomer A	Monomer B	Sistem de inițiere	Temperatura °C
1	Tiiran	Metiltiiran	$^+K^-SCH_2CH_2S^-K^+$	40
2	Tiiran	Metiltiiran	Na/naftalină	—70
3	1,1-Dimetil-tiiran	Metiltiiran	Na(sau K)/naftalină	—50
4	Metiltiiran	1,1-Dimetiltiiran	Carbazil-sodiu	—50
5	Tiiran sau Metiltiiran	Stiren	Na(sau K)/naftalină sau Na(sau K)/bisfenil	—78 — (+25)
6	Tiiran sau Metil-tiiran	α-Metil-Stiren	Idem (2)	—78 — (+25)
7	MetilStiren	Metiltiiran	Etil-litiu fosgenat	—78 — (+25)
8	Tiiran sau Metiltiiran	Metacrilat de metil	Idem (2)	—78 — (+25)
9	Metiltiiran	2-Vinil-piridină	Na/bisfenil (sau difenil-metil)	—50
10	Tiiran	4-Vinil-piridină	Idem (2)	—78
11	Tiiran	Butadienă sau izopren	1,4-Dilitiu tetrafenil butan	—
12	Tiiran	Izopren	Li/naftalină	—30
13	Metiltiiran	Izopren sau Butadienă	Idem (2)	—40 — (+25)
14	Metiltiiran	Butadienă	1,4-Dilitiu butan	50
15	Difluor t ial	Stiren Metacrilat de metil sau acrilonitril	Na/bisfenil	—80
16	Tetrafluor-tiiran	Acrilonitril	Idem (15)	—80
17	Tiaciclobutan	Izopren	Idem (11)	—

vii) permite realizarea unor elastomeri de tip $A_m - B_n - A_m$, unde A_m și B_n sînt blocuri de polimeri cu sulf sau polimeri vinilici (dienici).

G. *Poliadiția ciclurilor de sulf și seleniu elementar*

Așa cum s-a arătat în 4.1.3.2, entalpii și entropii pozitive de polimerizare s-au mai înregistrat în cazul sulfului și seleniului elementar.

Poliadiţia ciclurilor de sulf și seleniu a fost studiată de Tobolsky și Eisenberg [1182, 1183]. Sulful, funcţie de starea sa alotropă, se topește la $T_{t(S)} = 112{,}8°C$ sau $T'_{t(S)} = 115{,}2°C$, lichidul format fiind constituit aproape exclusiv din cicluri S_8. Între $T'_{t(S)}$ și 160°C vîscozitatea topiturii se comportă normal, ca cea a unui lichid neasociat. La $t \sim 160°C$ se înregistrează brusc o creștere (fig. 96) datorită apariţiei în sistem a lanţurilor de $+S+_n$ iar la $t > 180°C$ vîscozitatea începe să scadă treptat datorită scurtării lungimii lanţurilor de polimer :

$$i < 8n, \quad \sum_i i = 8n \qquad (4-822)$$

Fig. 96. — Variaţia vîscozităţii cu temperatura în cazul S și Se în stare topită [1182].

În contrast cu sulful cristalin (S_8), seleniul metalic cu cristale hexagonale reprezintă lanţuri lineare de $+Se+_m$ și nu este surprinzător faptul că, la topirea cristalelor, $T_{t(Se)} = 217°C$, apare numai polimer. Alte forme

de Se, constituite din cicluri de Se_8, la punctul de topire polimerizează, astfel încît, în comparaţie cu comportarea sulfului la topire, în acest caz nu există o regiune lichidă cu Se_8 (fig. 96). Temperatura de „tranziţie", T_f, a Se din Se_8 în $-\!\!+\!\!Se\!\!+\!\!\!\!-_n$ trebuie de aceea să se găsească sub $T_{f(Se)}$.

Teoria poliadiţiei acestor cicluri se înscrie în cadrul general al încatenării ciclurilor [1183]:

Iniţierea

$$M \underset{}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} M^* \qquad (4-823)$$

unde M reprezintă ciclul S_8 sau Se_8 iar M* este un diradical, zwitterion etc.

Propagarea

$$M^* + M \overset{k_p}{\rightleftharpoons} M_2 \qquad (4-824)$$

$$M^*_{n-1} + M \overset{k_p}{\rightleftharpoons} M^*_n$$

Notînd cu DP gradul de poliadiţie referitor la cicluri ($DP_{real} = 8 \times DP$) se scrie:

$$DP = 1/(1 - k_p[M]_e) \qquad (4-825)$$

şi

$$[M]_0 = [M]_e + k_i[M]_e/(1 - k_p[M]_e)^2 = [M]_e + k_p[M]_e\,(DP)^2 \qquad (4-826)$$

Combinînd ultimele două ecuaţii rezultă

$$[M]_0 = (DP-1)/(DP)\cdot k_p + k_i(DP)\,(DP - 1)/k_p \qquad (4-827)$$

care pentru $DP \gg 1$ se reduce la

$$k_p[M]_0 = 1 + k_i(DP)^2 \qquad (4-828)$$

Rescriind ec. (4—825) pentru $DP \gg 1$ se obţine

$$[M]_e = 1/k_p. \qquad (4-829)$$

Cunoscînd concentraţia monomerului la echilibru se poate determina k_p şi repetînd operaţia la diferite temperaturi se pot afla ΔH^0_p şi ΔS^0_p deoarece

$$k_i = e^{\Delta S^0_p/R} \cdot e^{-\Delta H^0_p/RT} \qquad (4-830)$$

Cunoscînd k_p şi DP (determinat experimental) din ec. (4—828) se poate calcula k_i şi apoi ΔH^0 şi ΔS^0 deoarece concentraţia iniţială a monomerului este constantă, i.e. $[M]^S_0 = 3{,}90$ mol/kg şi $[M]^{Se}_0 = 1{,}583$ mol/kg [1183]. Prelucrînd datele ecuaţiilor de mai sus s-au obţinut valorile:

Sulf

$\Delta H^0_p = 9{,}50$ kJ/mol (2,27 kcal/mol)

$\Delta S^0_p = 22{,}90$ J/mol·°K (5,47 cal/mol·°K)

$\Delta H^0 = 137{,}32$ kJ/mol (32,8 kcal/mol)

$\Delta S^0 = 96{,}30$ J/mol.°K (23,0 cal/mol·°K)

Seleniu

$\Delta H_p^0 = 13{,}27$ kJ/mol (3,17 kcal/mol)

$\Delta S_p^0 = 19{,}38$ J/mol.°K (4,63 cal/mol·°K)

$\Delta H^0 = 104{,}25$ kJ/mol (24,9 kcal/mol)

(ΔS^0 fiind considerat același ca în cazul sulfului).

Graficele care reprezintă dependența de temperatură a [M] și DP sînt ilustrate în fig. 97 și fig. 98.

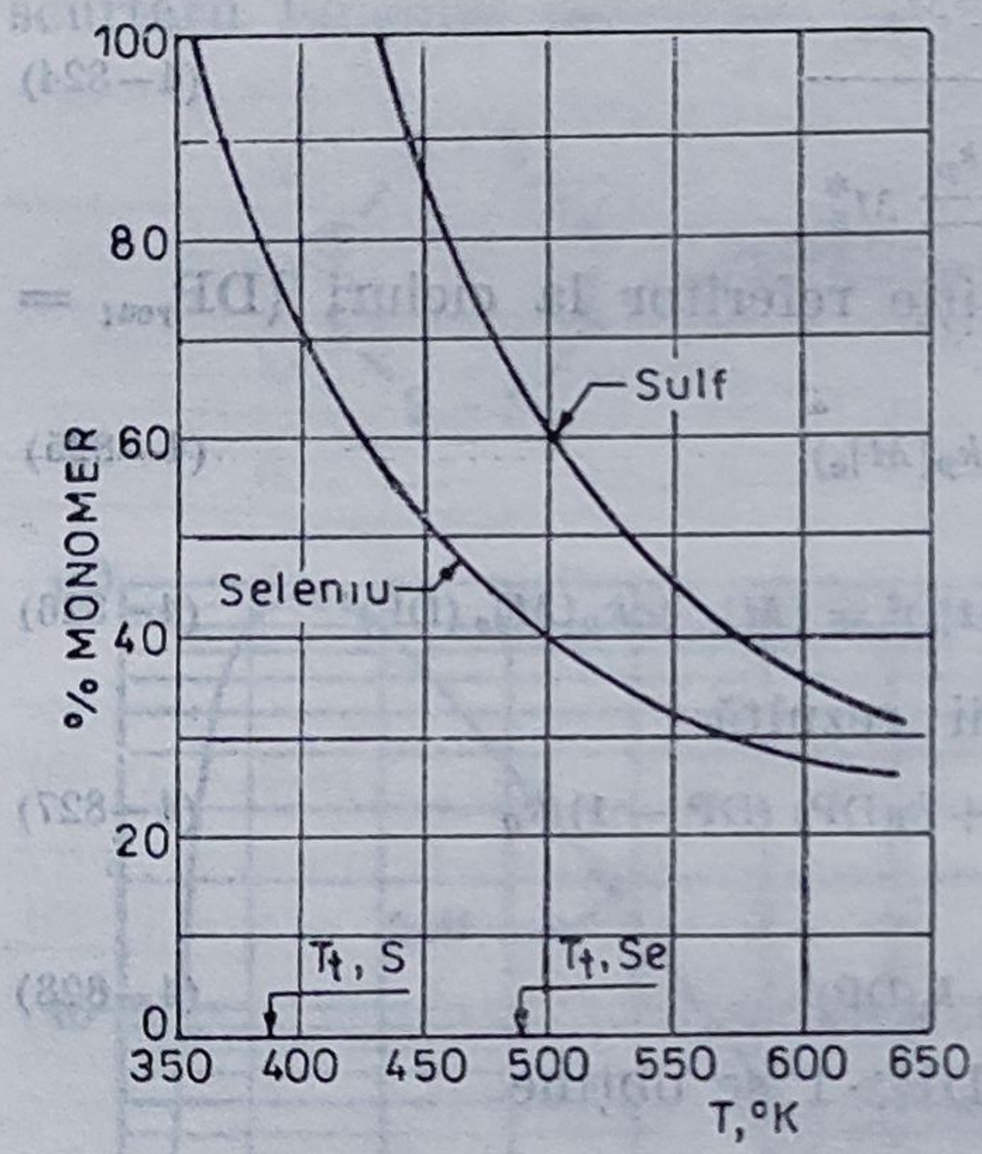


Fig. 97. — Dependența de temperatură a concentrației în monomer (cicluri) la polimerizarea S și Se [1282].

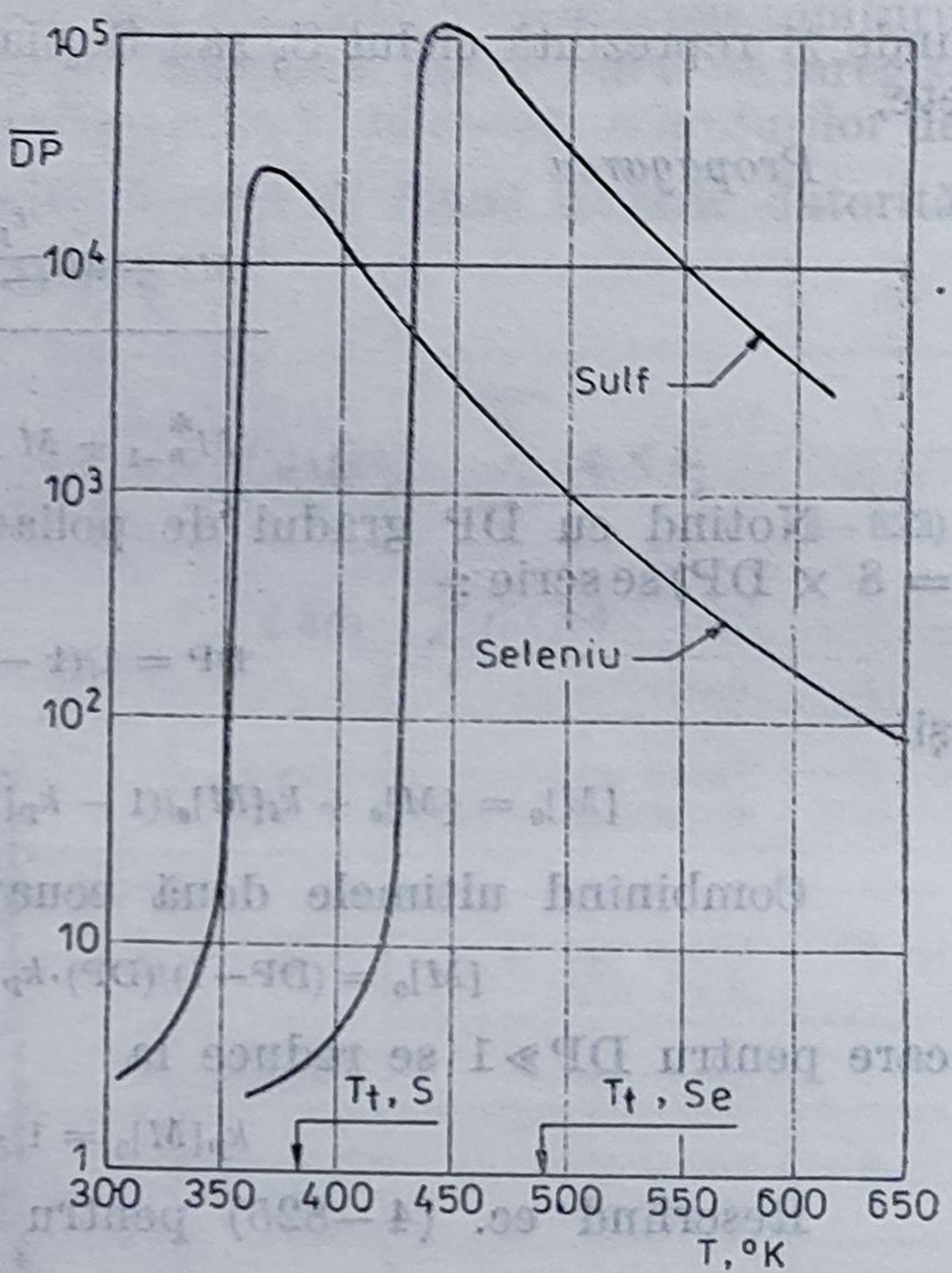
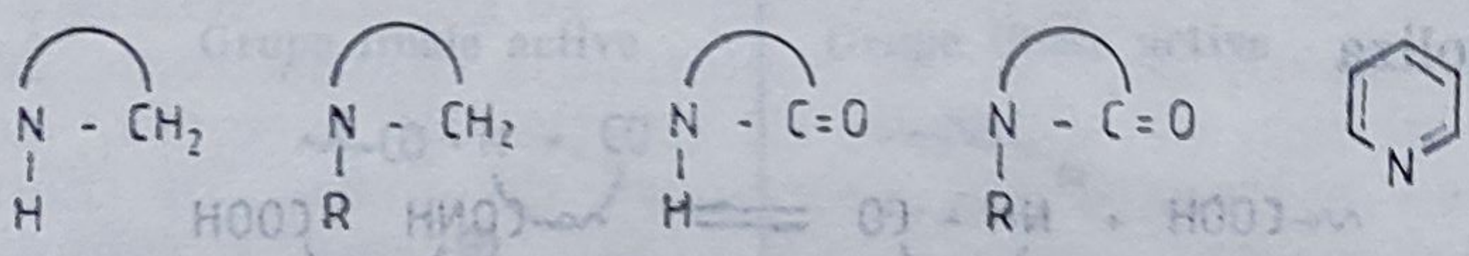


Fig. 98. — Dependența de temperatură a gradului de poliadiție la încatenarea spontană prin topire a S și Se [1282].

4.4. POLIADIȚIA HETEROCICLURILOR CU AZOT ÎN NUCLEU

Cele mai simple heterocicluri saturate cu atomi de azot în nucleu și capacitate mare de încatenare au structură iminică (I) sau amidică (II), substituită (b) sau nu (a) la heteroatom :



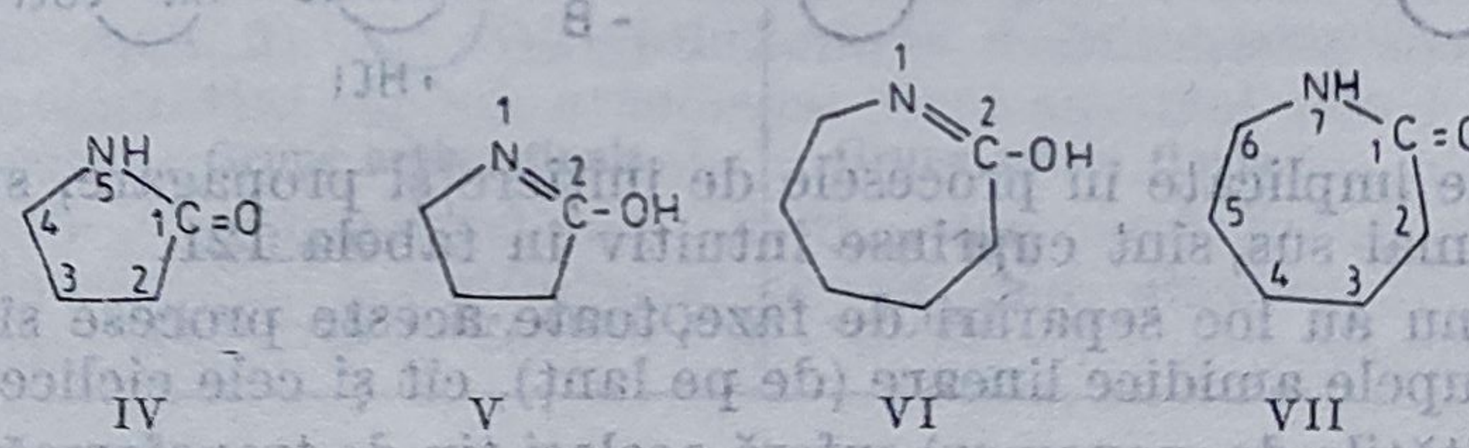
I(a) I(b) II(a) II(b) III

Dintre heterociclurile nesaturate cu azot se menționează piridina cu sau fără substituenți la nucleu (III). Structurile amidice ciclice (lactamele) reprezintă clasa cea mai studiată dintre toți derivații heterociclici în privința încatenării prin deschidere de nucleu, datorită importanței practice a poliamidelor sau copolimerilor rezultați.

4.4.1. Poliadiția lactamelor

4.4.1.1. Denumiri

Nomenclatura lactamelor (lactimelor) nesubstituite se face, conform regulilor IUPAC, considerînd de preferință heterociclul sau utilizînd terminația-lactamă (-lactimă), după numele alcanului cu același număr de atomi de carbon :



IV V VI VII

2-Pirolidinonă 2-Hidroxi-1-pirolină
sau 2-butanlactamă sau 4-butanlactimă

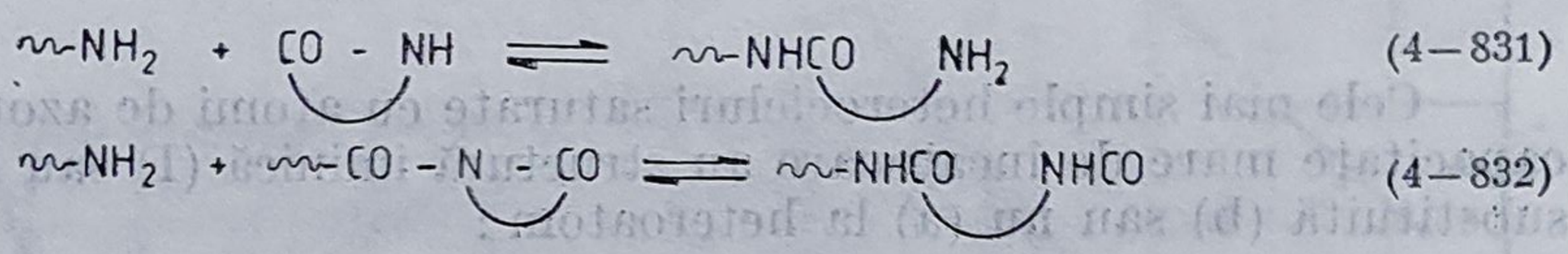
Ca excepție, pentru compusul VII se poate folosi denumirea de ε-caprolactamă în loc de hexahidro-2-azepinonă sau 6-hexanlactamă [1106]. În literatura de specialitate se păstrează încă denumirile formate (convenționale) de azetidonă, α-pirolidonă, α-piperidonă, ε-caprolactamă,

ξ-enantolactama, η-caprillactama și λ-laurinlactama, cu sau fără indicarea poziției grupei aminice în aminoacidul obținut la hidroliză, pentru actamele cu 4, 5, 6, 7, 8, 9 sau 13 atomi în ciclu.

4.4.1.2. Capacitatea de poliadiție. Influența diferiților factori

Încatenarea prin deschiderea heteronucleului lactamelor, NH —CO sau L, la gruparea amidică reprezintă conversia unei unități ciclice într-una lineară printr-una din următoarele reacții, catalizate sau nu [1184]:

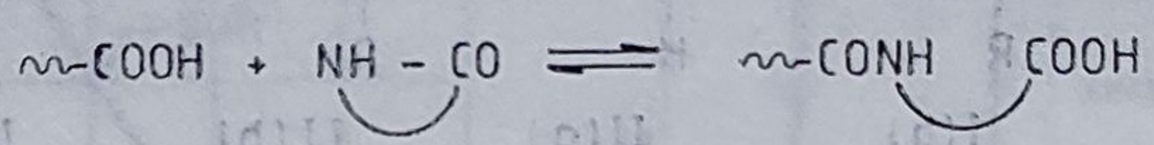
1. aminoliza lactamei (4 —831) sau a lactamei N-acilate (4 —832):



(4—831)

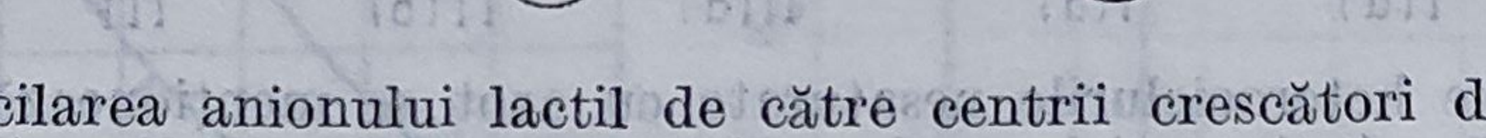
(4—832)

2. acidoliza



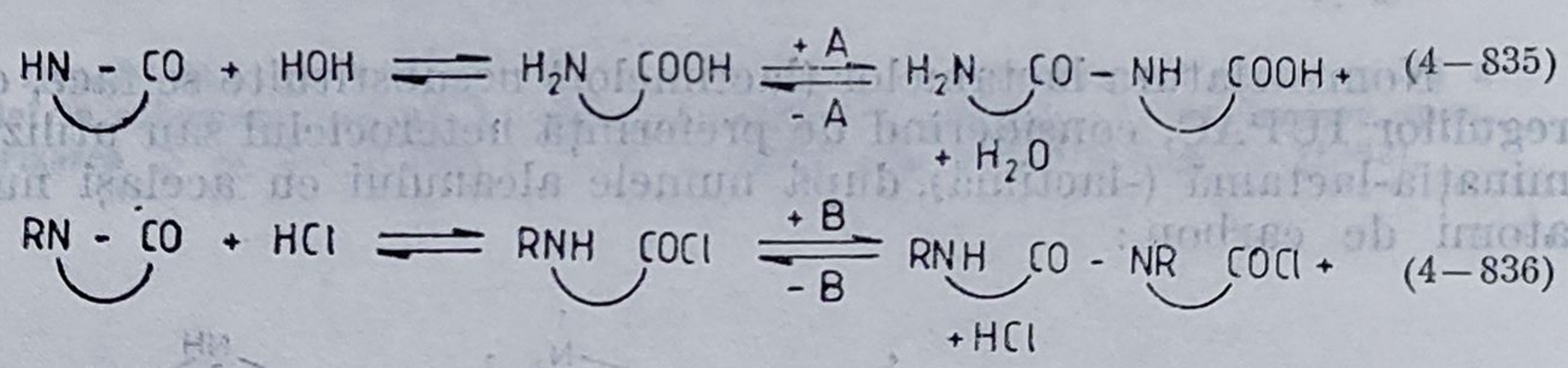
(4—833)

3. acilarea anionului lactil de către centrii crescători de lactamă N-acilată:



(4—834)

4. reacția legăturii amidice cu derivați protici (H_2O, HCl) urmată de condensare:



(4—835)

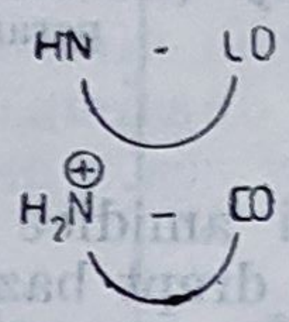
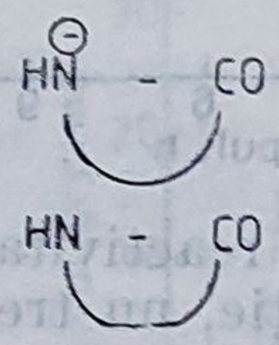
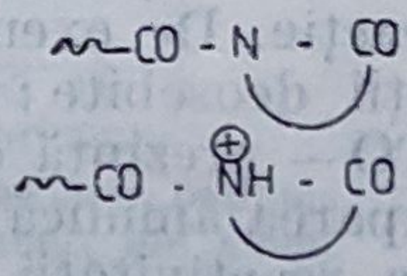
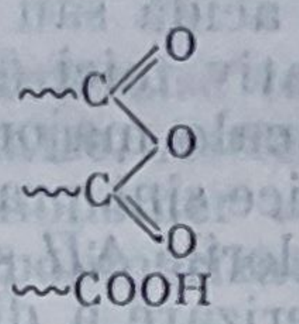
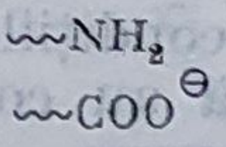
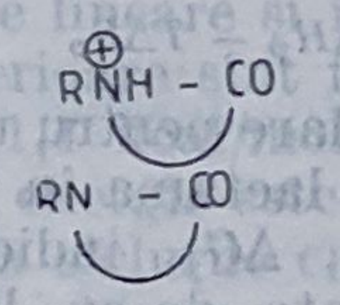
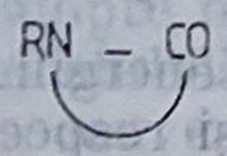
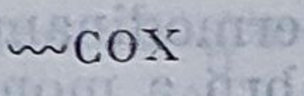
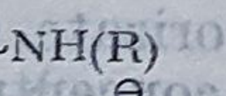
(4—836)

Speciile implicate în procesele de inițiere și propagare, surprinse în reacțiile de mai sus, sînt cuprinse intuitiv în tabela 121.

Dacă nu au loc separări de faze, toate aceste procese sînt reversibile. Atît grupele amidice lineare (de pe lanț), cît și cele ciclice (din oligomeri sau unitățile de monomer) suferă același tip de transformări chimice. Drept rezultat, se stabilește un echilibru controlat termodinamic între unitățile de monomer, oligomerii ciclici și polimer. Acest echilibru este caracteristic polimerizării lactamelor și fracția la echilibru din fiecare component este determinată de structura monomerului (mărimea ciclului lactamic și substituenți) precum și de condițiile poliadiției (temperatură,

Tabela 121

Speciile active care participă la reacţiile de iniţiere şi propagare în poliadiţia lactamelor nesubstituite şi N-substituite

Specii capabile de acilare	Specii nucleofile
Lactame nesubstituite	
Monomer activat 	Monomer activat 
Grupe finale active  	Grupe finale active 
Lactame N-substituite	
Monomer activat 	Monomer activat 
Grupe active finale  (X=—Cl, —Br, O=CO—)	Grupe active finale 

natura iniţiatorului şi solventului, concentraţia monomerului şi iniţiatorului).

Vitezele poliadiţiei lactamelor nu respectă ordinea valorilor energiei libere şi căldurilor de polimerizare. Astfel viteza iniţială a încatenării hidrolitice este aproape aceeaşi pentru lactamele cu 5, 6 şi 7 termeni [1185—1187], în timp ce căldurile de poliadiţie corespunzătoare diferă în mod

semnificativ, e.g. $-\Delta H_p = 13{,}8(3{,}3)$, 22,2(5,3) și respectiv 32,7 (7,8) kJ/mol(kcal/mol) [1187].

În mod similar, energiile libere de poliadiție pentru caprolactamele substituite se așează în ordinea inversă vitezelor de încatenare anionică (fig. 99) [1184].

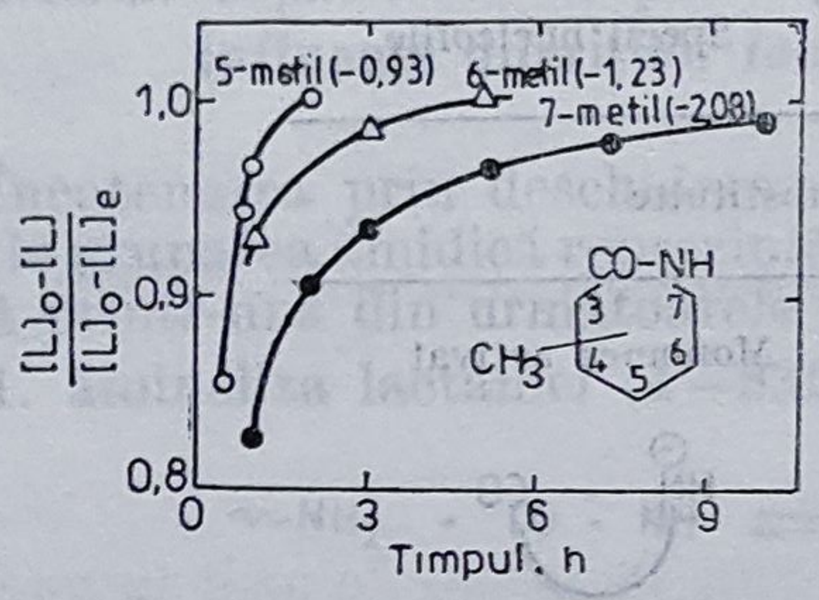


Fig. 99. — Poliadiția anionică a lactamelor substituite (L) la 172°C (izomerii 5-metil și 7-metil caprolactama) și 175°C (izomerul 6-metilcaprolactama) inițiată de N-caprolactil sodiu (0,5 mol %) și imidă (0,5 mol %) [1184]. Valorile ΔG_p (kcal/mol) sînt indicate în paranteze.

Drept urmare, reactivitatea grupei amidice dintr-o lactamă, în condiții date de reacție, nu trebuie luată drept bază pentru capacitatea termodinamică de încatenare (poliadiție). În general, tendința de formare a polimerilor lineari depinde de conformația caprolactamei care este dictată, la rîndul său, de condițiile de reacție. De exemplu, caprolactama neutră și cea protonată au conformații deosebite: în timp ce în lactama acidului caprilic grupa —NH—CO— prezintă o conformație transoidă neplanară, torsionată la 148°, gruparea amidică protonată are conformație *cis*, aproape planară. Ordinea reactivității diferitelor lactame poate fi în consecință influențată de natura acidă sau bazică a inițiatorului. Utilizarea acestuia în concentrații relativ mici ($L \sim 1$ %) nu afectează în mod hotărîtor fracțiile conformaționale majore de monomer și polimer și drept rezultat valorile termodinamice sînt practic independente de mecanismul reacției. Ca urmare, numai valorile ΔH și ΔS trebuie folosite pentru compararea capacității de polimerizare a diferitelor lactame.

Schimbul de energie liberă, care are loc la conversia unui mol de lactamă într-un mol unități de monomer încatenate prin deschiderea heterociclului, este reprezentat de diferența dintre energiile libere molare ale acestora (vezi și ec. (4—76)):

$$\Delta G_p = G_{p,a} - G_{m,l} = \Delta H_p - T\Delta S_p \qquad (4-837)$$

unde $G_{p,a}$ și $G_{m,l}$ sînt energiile libere molare pentru unitățile de monomer din polimerul amorf și respectiv pentru lactama în stare lichidă.

Valoarea energetică a schimbului, ΔG_p, indică doar posibilitatea încatenării. Unele lactame înalt tensionate, de ex. lactamele cu trei termeni în ciclu substituite la atomul de azot, nu se încatenează, urmînd cursul altor reacții favorizate cinetic sau termodinamic, deși $\Delta G_p < 0$.

În condiții ideale concentrația la echilibru a monomerului, $[L]_e$, se află în următoarea relație față de temperatură și mărimile termodinamice standard:

$$RT \ln [L]_e = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = -RT \ln K. \qquad (4-838)$$

Dacă se ține cont și de interacțiunea monomer/polimer, expresia energiei libere de polimerizare va cuprinde și acest parametru de interacțiune, χ [1188]:

$$\Delta G_p = RT[\ln \Phi_1 - (\ln \Phi_2)/n + \chi(\Phi_2 - \Phi_1) - 1/n + 1] \qquad (4-839)$$

unde Φ_1 și Φ_2 reprezintă fracțiile volumetrice ale monomerului și polimerului iar n gradul de încatenare.

Dacă poliadiția are loc la presiune normală, termenul $p\Delta V$ din relația :

$$\Delta H = \Delta E - p\Delta V \qquad (4-840)$$

este neglijabil și modificarea de entalpie devine aproape echivalentă cu schimbarea energiei interne a moleculelor de monomer. Se poate utiliza astfel căldura de polimerizare drept măsură a tensiunii din ciclu. Căldura de polimerizare a lactamelor nesubstituite este maximă pentru ciclul cu nouă atomi și scade practic la zero pentru omologii superiori (fig. 100).

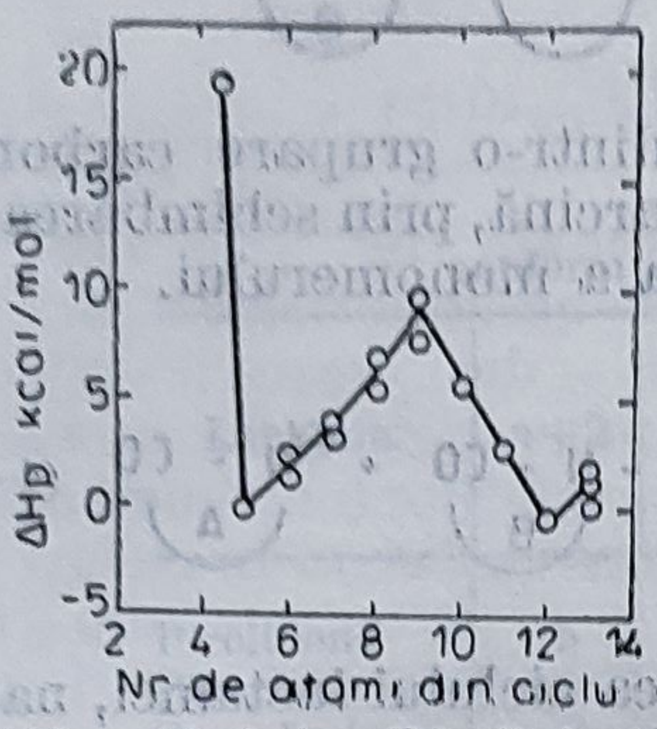


Fig. 100. — Variația căldurii de polimerizare cu numărul de atomi din ciclu, pentru lactamele nesubstituite [1184].

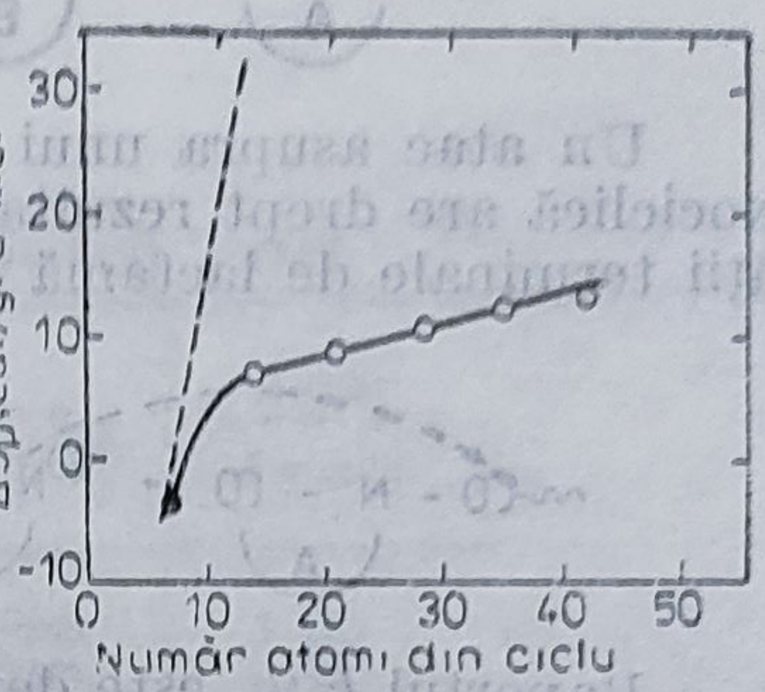
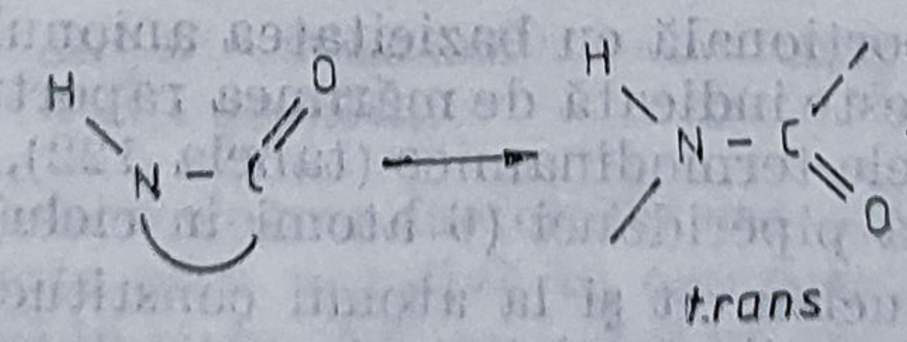


Fig. 101. — Variația entropiei de polimerizare cu numărul de atomi din ciclu pentru lactamele superioare.

Poliadițiile interzise termodinamic la presiuni normale devin posibile la presiuni înalte. Astfel, lactama cu 6 atomi în nucelu, piperidona, cu un echilibru monomer ⇄ polimer defavorabil încatenării la presiuni normale, poate fi polimerizată cu conversii ridicate la 20 000 atm și 160°C [1189].

Pentru lactamele cu cicluri mari ΔH_p tinde spre zero și devine important factorul entropic, cu valori pozitive pentru monomerii cu mai mult de 10 atomi în nucleu (fig. 101).

Conformația termodinamic mai stabilă, *trans*, a grupei —NH—CO— predomină în amidele lineare și în lactamele cu mai mult de 9 atomi în ciclu. Lactamele inferioare sînt forțate să adopte o conformație *cis* care este cu 5,9 kJ/mol, (1,4 kcal/mol) mai puțin stabilă. Indiferent de mărimea ciclului, această energie este eliberată la conversia grupei amidice *cis* din monomer (pînă la ciclurile cu 8 termeni, enantolactama) într-una cu conformație *trans* în polimer :



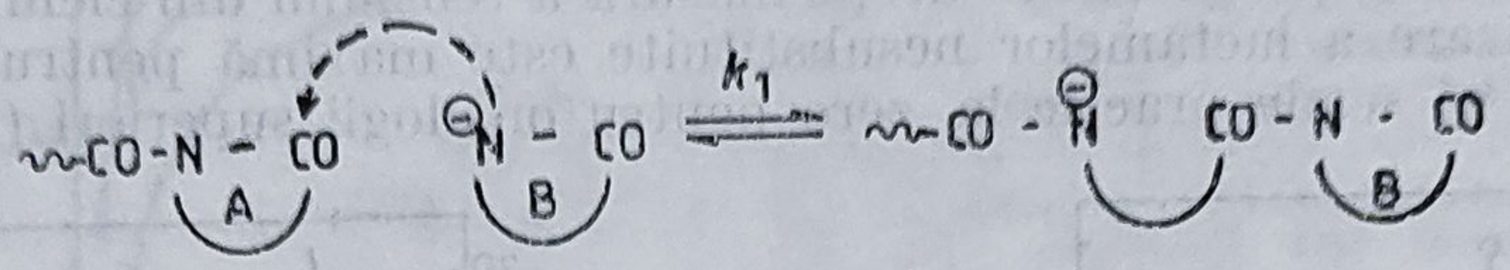
(4—841)

Acest factor entalpic este principala forță motrice pentru poliadiția lactamelor cu 5 și 6 atomi în ciclu.

În plus față de aceste considerente termodinamice, Sekiguchi și Coutin [1190] au propus un criteriu cinetic pentru determinarea capacității de poliadiție a lactamelor. Un asemenea criteriu devine util, în parti-

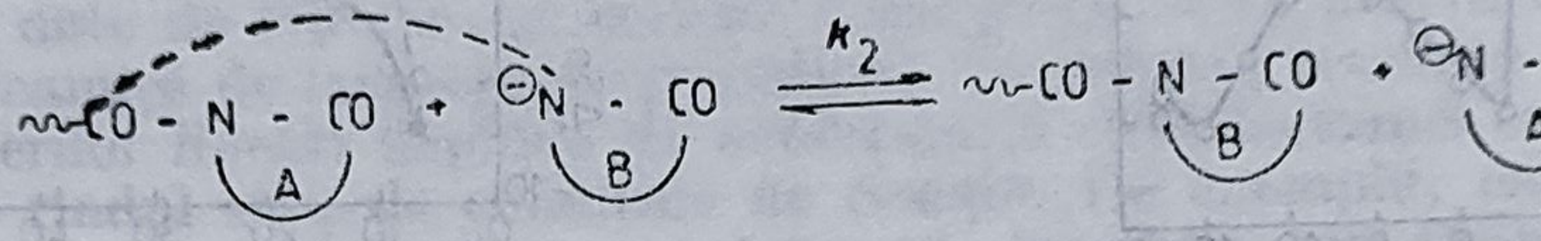
cular pentru poliadiţiile conduse la temperaturi joase cînd poliamida formată se separă ca fază solidă şi nu mai participă la echilibrul monomer⇋polimer, e.g. poliadiţia anionică a lactamelor nesubstituite în absenţa solvenţilor la temperaturi inferioare punctului de topire a poliamidei respective.

Referitor la poliadiţia anionică a lactamelor, aceasta decurge prin atacul nucleofil al anionului lactamă asupra atomului de carbon carboxilic al centrului crescător (acil-lactamă):



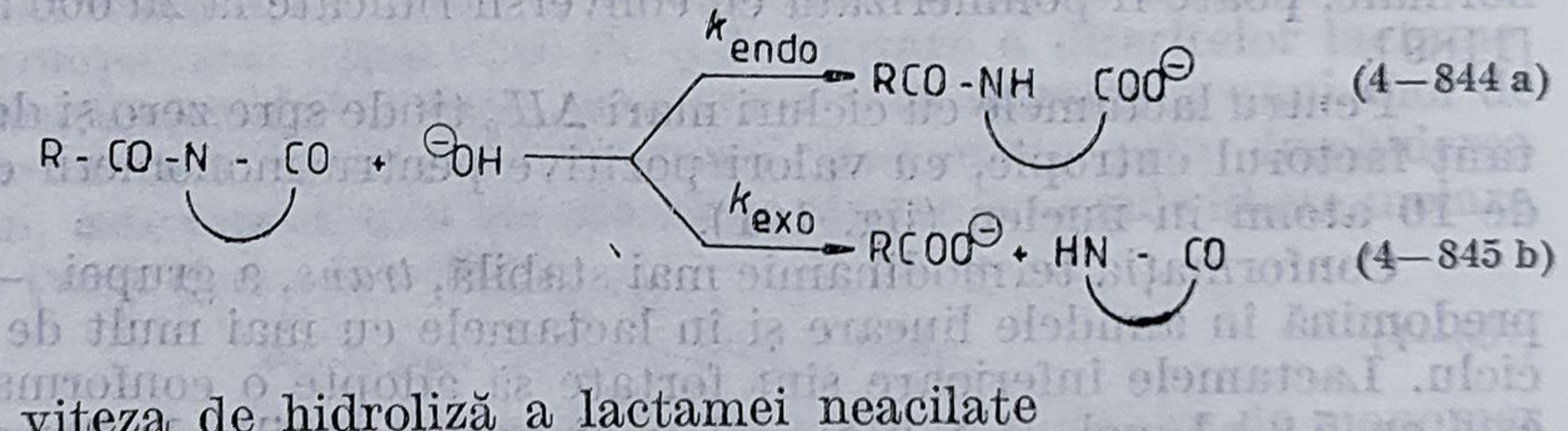
(4—842)

Un atac asupra unui atom de carbon dintr-o grupare carbonilică exociclică are drept rezultat un transfer de sarcină, prin schimbarea unităţii terminale de lactamă din polimer cr cea a monomerului.



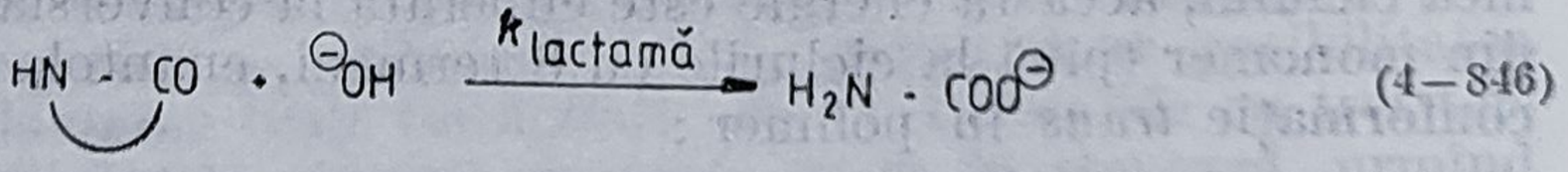
(4—843)

Raportul k_1/k_2 este dependent de mărimea ciclului lactamei, natura şi poziţia substituenţilor acesteia, iar reactivitatea anionilor din (4—842) şi (4—843), inclusiv a celor din reacţiile inverse, este dictată de bazicitate. Drept măsură a acestor parametri, autorii menţionaţi mai sus au sugerat valorile vitezelor de hidroliză alcalină a lactamei şi acil lactamei: hidroliza endociclică a unei lactame acilate este similară etapei de propagare a poliadiţiei anionice descrisă de către (4—842):



(4—844 a)
(4—845 b)

în timp ce viteza de hidroliză a lactamei neacilate



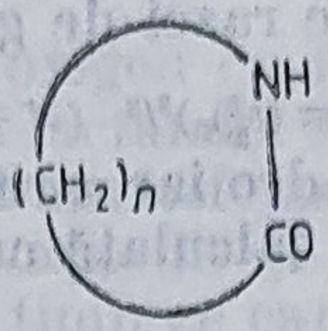
(4—846)

se apreciază ca invers proporţională cu bazicitatea anionului de lactamă. Capacitatea de încatenare este indicată de mărimea raportului $k_{endo}/k_{lactamă}$ şi se corelează bine cu datele termodinamice (tabela 122), fără a explica însă reactivitatea scăzută a piperidonei (6 atomi în ciclu).

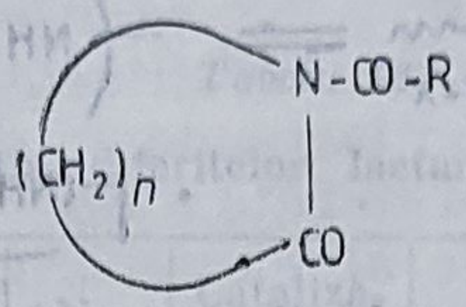
Substituţia, atît în nucleu cît şi la atomii constituenţi ai acestuia, afectează în mod diferit factorii cinetici şi termodinamici. De exemplu, introducerea atomilor —O— sau —S— în locul unei grupe $-CH_2-$ în heterociclul caprolactamei măreşte capacitatea de poliadiţie, echilibrul monomer ⇄ polimer fiind mai bogat în poliamidă în cazul *oxa-* şi *tia*-caprolactamelor, e.g. 4,6-dimetilcaprolactama nu se încateneaază, în timp ce

Tabela 122

Capacitatea de poliadiţie a lactamelor calculată din datele cinetice privind hidroliza alcalină a lactamei



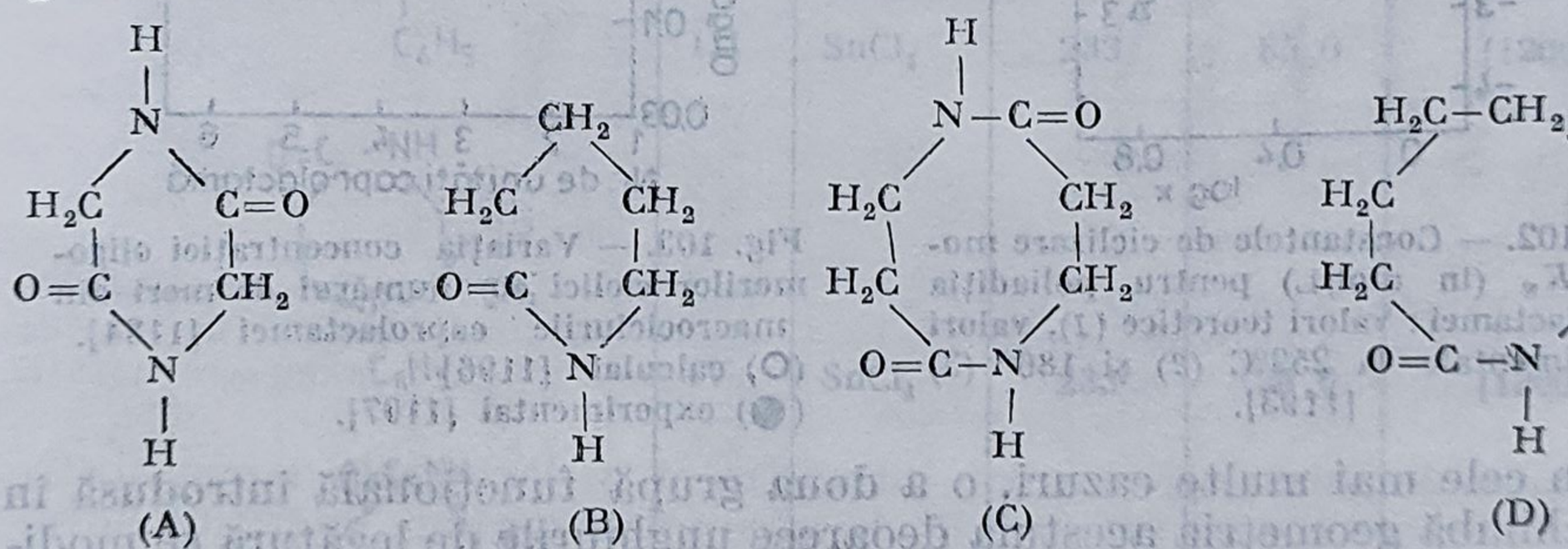
şi acil-lactamei



conform ec. (4—843 a) şi ec. (4—846) [1190]

Lactama	$n+2$	$k_{\text{lactamă}}$ L/mol · sec	k_{endo} L/mol · sec	$\frac{k_{\text{endo}}}{k_{\text{lactamă}}}$
Pirolidonă	5	$1{,}8 \times 10^{-4}$	0,660	3 700
Piperidonă	6	$8{,}7 \times 10^{-4}$	0,880	1 000
Caprolactamă	7	$8{,}4 \times 10^{-5}$	0,135	1 600

derivaţii corespunzători cu sulf şi oxigen în ciclu participă la reacţia de poliadiţie [1191—1194]. De asemenea, introducerea unei a doua grupe amidice în nucleu creşte capacitatea de polimerizare (tensiunea din ciclu) a heterociclului. Astfel, 2,5-dioxopiperazina (A) se încatenează mai uşor decît piperidona (B), iar căldura de polimerizare a ciclo-di-β-alanilului (C) este superioară celei eliberate la poliadiţia enantolactamei (D):



$k_1^A > k_1^B$; $\Delta H_p^C = -31$ kJ/mol ($-7{,}4$ kcal/mol); $\Delta H_p^D = -22{,}2$ kJ/mol ($-5{,}3$ kcal/mol)

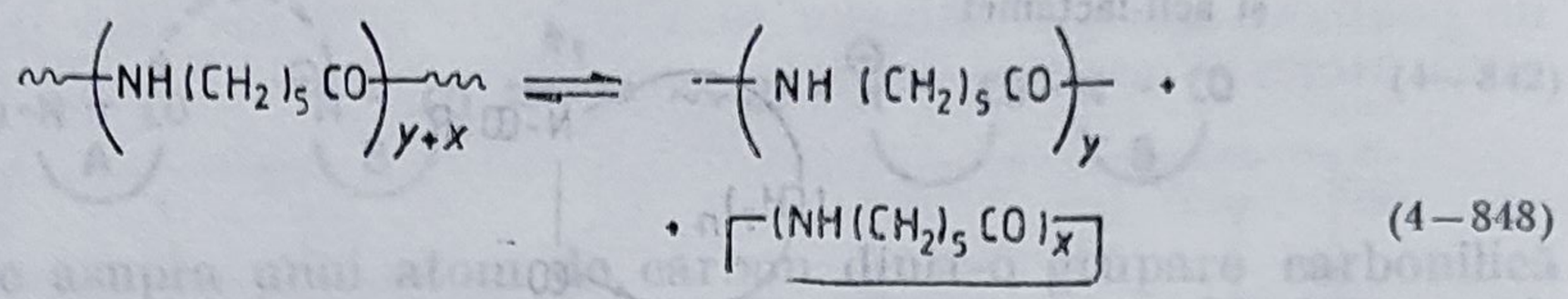
De asemenea, valoarea factorului entropic pentru dilactamă $\Delta S_p^C = -13{,}9$ u.e., este prea negativă în comparaţie cu cea a monolactamei cu 7 sau 8 atomi în ciclu, $\Delta S_p^7 = -3$ u.e., datorită rigidităţii mai mari a unităţii de dilactamă în lanţul de polimer, faţă de cea a merului monolactamic.

Indiferent de mecanismul poliadiţiei la echilibru, pentru o temperatură şi concentraţie dată, concentraţia oligomerilor ciclici este aceeaşi. Presupunînd că macromoleculele de poliamidă au distanţele statistice

dintre capete egale cu cele calculate în condiţiile θ şi luînd în considerare atît efectul temperaturii, cît şi al lungimii catenei asupra dimensiunilor neperturbate ale lanţurilor, se poate exprima constanta de ciclizare K [1191, 1195] funcţie de valorile razei de giraţie (r_x^2), prin relaţia :

$$K = (3/2\,\pi\,(r_x^2)_0)^{3/2}\quad (N \cdot x)^{-1} \qquad (4-847)$$

unde N este numărul lui Avogadro iar x reprezintă cantitatea merilor din ciclu. Concentraţia la echilibru calculată cu (4 —847) pentru policaprolactamă :



este aproape dublă faţă de valorile experimentale (fig. 102) datorită : 1) legăturilor de hidrogen instalate între grupele amidice neluate în considerare şi 2) micşorării elasticităţii ciclurilor — deci creşterii tensiunii Baeyer — prin introducerea unei noi grupe amidice rigide. De asemenea, la calculul concentraţiilor de echilibru ale macrociclurilor (oligomeri ciclici), s-a considerat pentru aceştia $\Delta H_p = 0$. Tensiunea instalată în cicluri prin introducerea grupelor amidice face ca ΔH_p să se depărteze de zero o dată cu mărirea numărului acestora, astfel încît conţinutul de oligomeri ciclici în policaprolactamă scade (fig. 103).

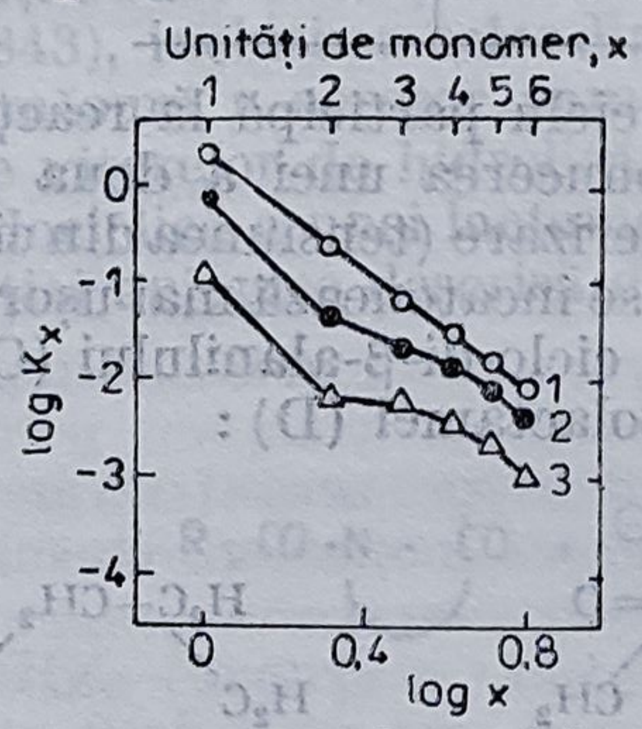


Fig. 102. — Constantele de ciclizare molare K_n (în mol/L) pentru poliadiţia caprolactamei : valori teoretice (*1*), valori experimentale la 252°C (*2*) şi 186° (3) [1193].

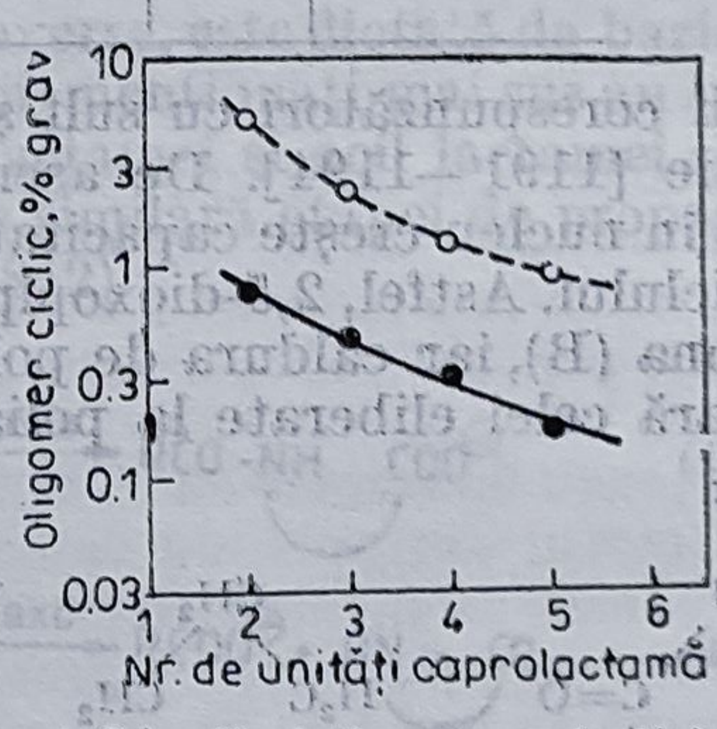
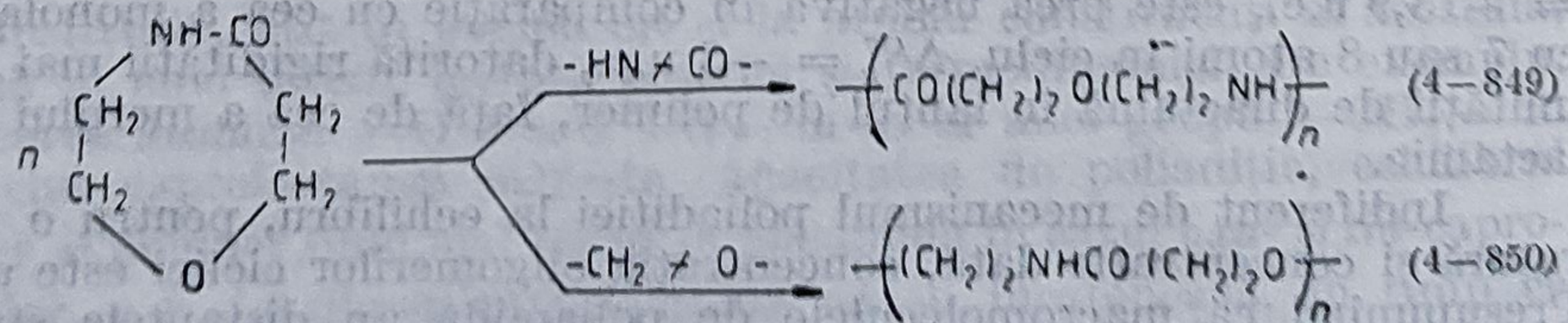


Fig. 103. — Variaţia concentraţiei oligomerilor ciclici cu numărul de meri din macrociclurile caprolactamei [1184].
(○) calculat [1196]
(●) experimental [1197].

În cele mai multe cazuri, o a doua grupă funcţională introdusă în ciclu schimbă geometria acestuia deoarece unghiurile de legătură se modifică faţă de cele ale grupei metilenice substituite. Drept urmare, tensiunea heterociclului se modifică, mărind de regulă capacitatea de poliadiţie, uneori şi prin tendinţa heteroatomului introdus de a deschide ciclul în condiţii diferite de reacţie :



(4—849)

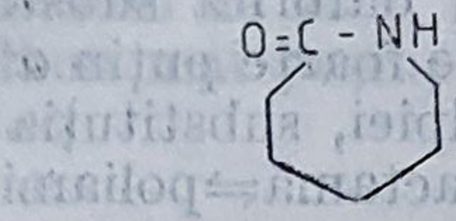
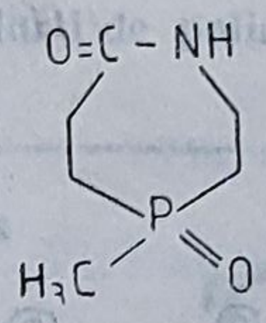
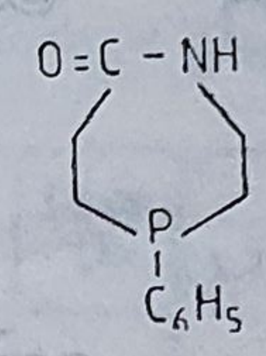
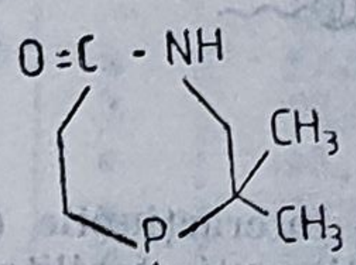
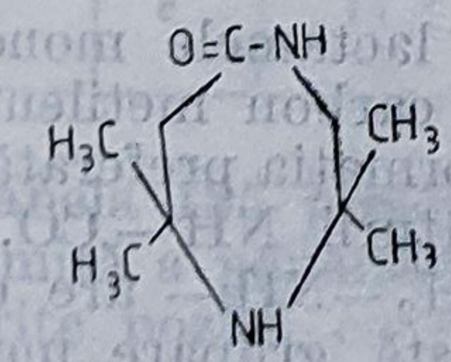
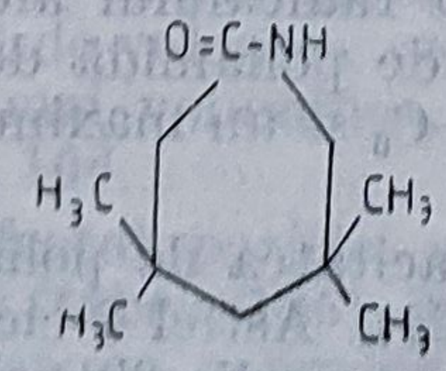
(4—850)

Cu excepţia unităţilor terminale, structura polimerilor formaţi în (4—849) şi (4—850) este aceeaşi, deşi proprietăţile lor pot diferi datorită morfologiei.

Înlocuirea atomului de oxigen cu fosfor menţine crescută tendinţa de încatenare a heterociclului lactamic. Astfel, 1,5-dioxo-1-metil-4-azafosfepanul (II) şi 5-oxo-1-fenil-4-azafosfepanul (III) au aceeaşi reactivitate cu caprolactama (I) iar derivaţii di- şi tetrasubstituiţi (IV) şi (V) sînt relativ uşor polimerizabili, în timp ce caprolactama tetrasubstitutită (VI) nu se încatenează (tabela 123).

Tabela 123

Poliadiţia diferitelor lactame substituite

Lactama	Nr.	Catalizator	Temp. °C	Conversia %	Literatura
	I	H_2O	230	97,7	[1198]
	II	H_2O	255	97,0	[1199]
	III	$SnCl_4$	233	85,0	[1200]
	IV	$SnCl_4$	233	28,0	[1200]
	V	$SnCl_4$	253	21,9	[1201]
	VI	NU SE ÎNCATENEAZĂ			[1191,1198]

Substituţia poate afecta în mod diferit factorii cinetici şi termodinamici ai lactamelor. Astfel, în timp ce treapta determinantă a vitezei de poliadiţie este dependentă de efectele sterice produse prin substituţia la grupa amidică, energia liberă de încatenare este sensibilă la substituţia atomilor cu configuraţie tetragonală care favorizează ciclizarea. În consecinţă, la poliadiţia metilcaprolactamelor echilibrul este atins mai devreme pentru izomerul din poziţia *5* faţă de cel din poziţia *7* (fig. 99), în timp ce conţinutul de polimer la echilibru este minim pentru izomerul *5* şi maxim pentru izomerii *7* şi *3* (fig. 104).

Substituenţii afectează ΔH_p şi ΔS_p în principal prin efecte conformaţionale. Impiedicările sterice dintre substituenţi în mod obişnuit nu determină creşterea entalpiei ciclului lactamic, ci dimpotrivă, pot conduce la creşterea entalpiei unităţilor încatenate linear faţă de cea a monomerului, micşorînd astfel efectul caloric al încatenării, datorită noilor interacţii stabilite între substituenţi prin poliadiţie (fig. 105).

Entropia unităţilor de monomer din lanţul de poliamidă descreşte de asemenea prin împiedicarea mişcărilor de rotaţie datorită substituenţilor, în timp ce entropia heterociclului lactamic este foarte puţin afectată. Drept rezultat, ţinînd cont şi de variaţia entalpiei, substituţia pe nucleu favorizează în general ciclizarea în echilibrul lactamă⇌poliamidă, micşorînd tendinţa de poliadiţie a monomerului.

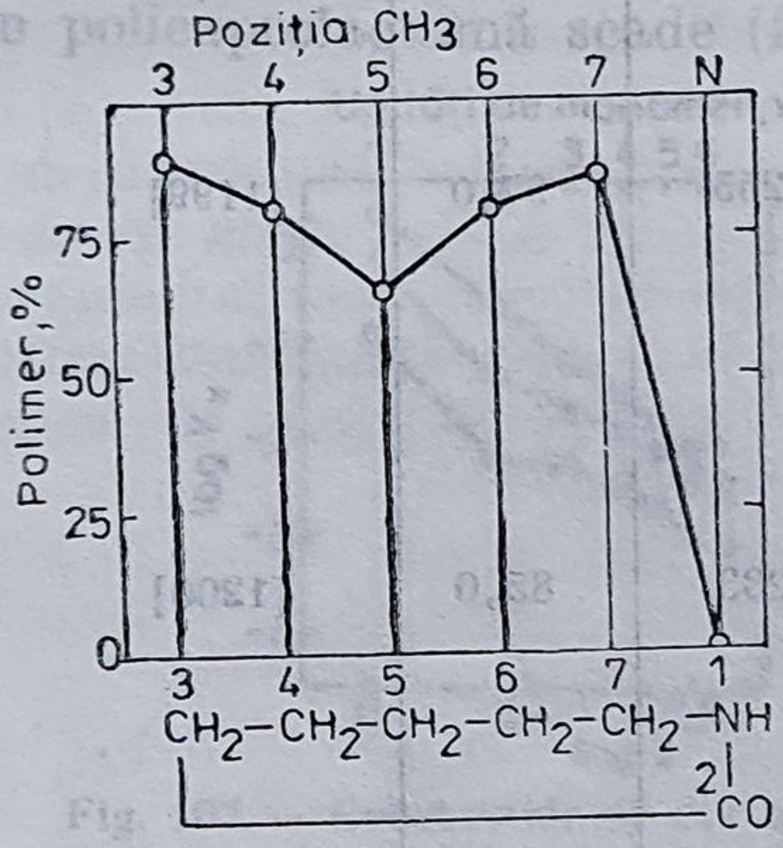


Fig. 104. — Variaţia conţinutului de polimer la echilibrul poliadiţiei izomerilor metilcaprolactamei la 250° [1184].

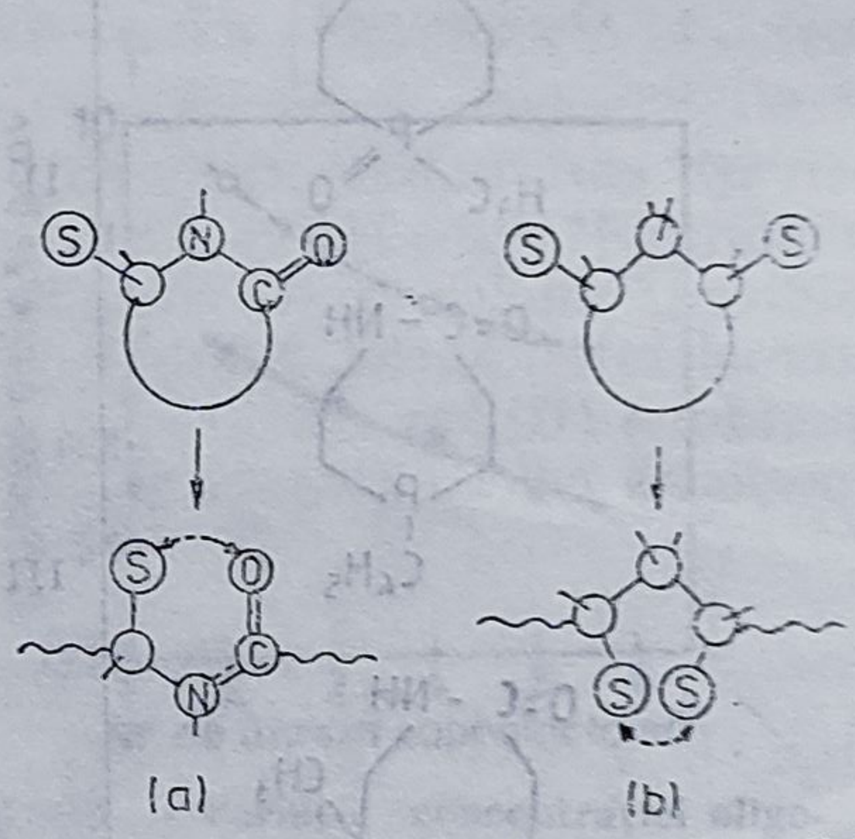


Fig. 105. — Interacţiunile (respingerile) dintre substituenţi stabilite în unităţile de lactamă după încatenare [1184].

Efecte de respingere se pot înregistra şi în lactamele monosubstituite dacă substituentul (R) se află la atomul de carbon metilenic adiacent atomului de azot (fig. 105 a) deoarece conformaţia preferată, *trans*, a grupei amidice impune o anumită rigiditate legăturii NH — CO. Dintre toate legăturile unităţii încatenate, legătura $-CH_2-NH-$ are cea mai mare mobilitate astfel încît substituţia la această grupare metilenică reduce cel mai mult entropia merului. Lungimea radicalului alchil (R) influenţează într-o manieră neliniară conţinutul de poliamidă de echilibru, înregistrîndu-se un minim al acesteia pentru C_6 şi un maxim pentru C_3 şi C_4 (fig. 106).

Acelaşi substituent poate afecta diferit capacitatea de poliadiţie a lactamelor, funcţie de mărimea ciclului (tabela 124). Astfel 7-ciclohexilheptan lactama se încatenează cu conversii ridicate în poliamidă şi $\Delta H_p =$

= −19,3 kJ/mol (−4,6 kcal/mol), în timp ce pentru heterociclul nesubstituit, enantolactama, ΔH_p = −22,2 kJ/mol (−5,3 kcal/mol), radicalul ciclohexil determinînd doar scăderea căldurii de polimerizare cu 2,9 kJ/mol

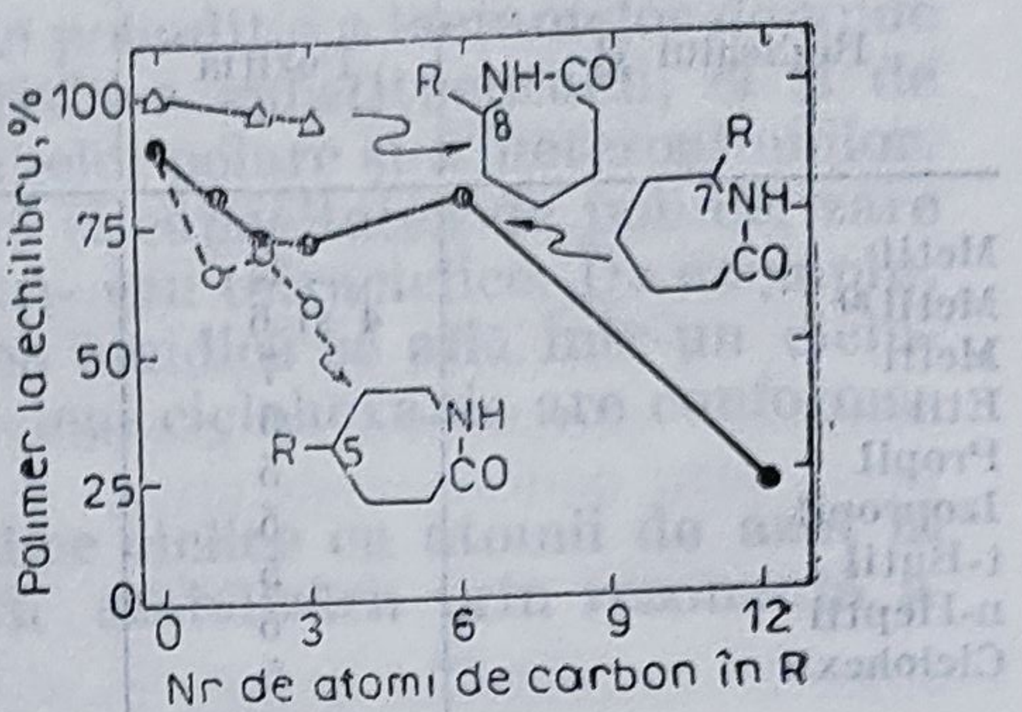


Fig. 106. — Efectul lungimii catenei radicalului alchil, R, asupra conținutului de poliamidă la echilibru la poliadiția caprolactamei și enantolactamei substituite, la 260° (pozițiile 7 și 8) și 254° (poziția 5) [1184].

(0,7 kcal/mol). Pe de altă parte, același radical, în aceeași poziție adiacentă atomului de azot, împiedică complet deschiderea ciclului cu un atom de carbon mai puțin, caprolactama [1202].

Tabela 124

Variația căldurii de poliadiție a lactamelor substituite funcție de mărimea heterociclului și poziția substituentului

Caprolactama				Enantolactama			
Substituent	Poziția	ΔH_p kJ/mol	ΔH_p kcal/mol	Substituent	Poziția	ΔH_p kJ/mol	ΔH_p kcal/mol
—	—	15,1	3,6	—	—	28,1	5,3
$-CH_3$	α	12,6	3,0	$-CH_3$	N	16,3	3,9
$-CH_3$	β	12,1	2,9	—	—	—	—
$-CH_3$	ε	16,7	4,0	—	—	—	—
$-C_2H_5$	α	15,9	3,8	$-C_2H_5$	β	27,6	5,2
$-C_2H_5$	β	14,6	3,5	$-C_2H_5$	ε	27,0	5,1
$-C_2H_5$	ε	14,6	3,5	$-C_2H_5$	ξ	36,0	6,8
$-C_3H_7$	α	16,3	3,9	$-C_3H_7$	ξ	26,0	4,9
$-C_3H_7$	ε	14,6	3,5	—	—	—	—

Tabela 125 prezintă conținutul de polimer la echilibru și vîscozitatea limită a poliamidei formate la poliadiția caprolactamei substituită în diferite poziții cu radicali deosebiți.

Atît concentrația poliamidei la echilibru cît și masa moleculară, indicată de valoarea vîscozității limită, scad pe măsură ce substituentul R devine mai voluminos, păstrîndu-se același sens de variație prezentat și în fig. 106.

Efectul poziției substituentului este chiar pronunțat pentru bislactame (tabela 126), în timp ce α, ε′ — și ε, ε′ —bis(caprolactama) polimerizează cu conversii ridicate, izomerul γ, γ′ — este complet inactiv.

Tabela 125

Poliadiţia caprolactamelor substituite catalizată de sarea AH la 254°C [1203]

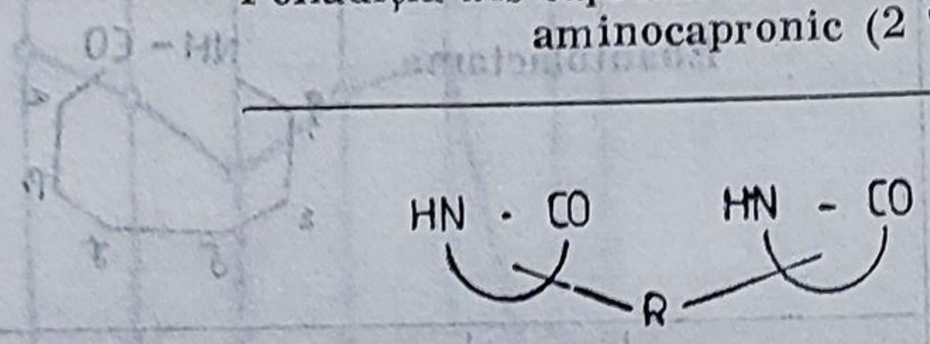
Radicalul R	Poziţia	AH %	Timpul h	Poliamidă la echilibru	Viscozitatea limită în tricrezol
Metil	2	10	20	91,2	0,90
Metil [a]	4 şi 6	5	19	87,8	0,87
Metil	7	7	19	90,5	0,90
Etil	5	10	19	69,8	0,51
Propil	5	10	19	59,0	0,52
Izopropil	5	20	24	63,0	0,60
t-Butil	5	20	24	26,0	0,38
n-Heptil	5	10	84	—	0,08
Ciclohexil	5	20	24	50,0	0,39

a) Amestec de izomeri

Efectul substituţiei în poziţia γ cu un alt heterociclu lactamic asupra stabilităţii ciclului primar este mult mai puternic decît cel al unei grupe izopropil sau t-butil aşezată în aceeaşi poziţie.

Tabela 126

Poliadiţia bis-caprolactamelor la 260°C iniţiată de acid aminocapronic (2 %) [1184]

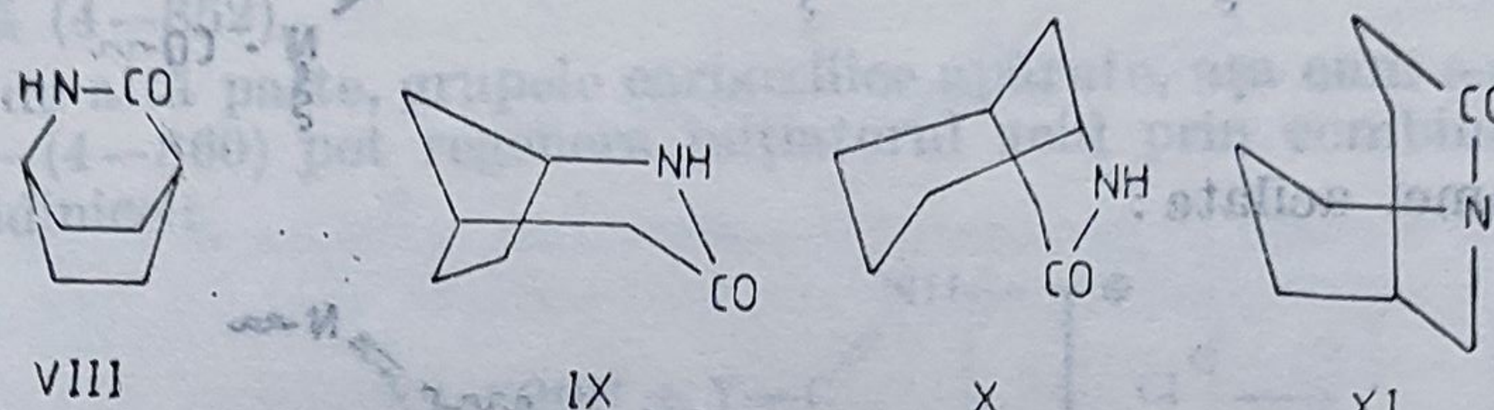


R	poziţia	Polimer la echilibru (%)
—	ε, ε′	99,9
$-CH_2-$	ε, ε′	99,5
$-CH_2-$	α, ε′	99,7
$-CH-$ | CH_3	ε, ε′	99,6
$-(CH_2)_4-$	ε, ε′	99,2
$-CH-$ | CH_3	γ, γ′	0
$-C-$ | CH_3	γ, γ′	0

Căldura de poliadiţie, oarecum ridicată, determinată în cazul lactamelor ω-substituite (tabela 124) sugerează că substituenţii pot creşte entalpia monomerului prin interacţiune transanulară. Pentru substituenţii foarte lungi conversia în polimer se apropie de zero (fig. 114). Poliadiţia ε, ε′-bis(caprolactamei) conduce însă la un polimer insolubil, cu un randament de transformare de aproape 100% (tabela 115). Trebuie ţinut cont în acest caz însă că bis-lactamele sînt monomeri tetrafuncţionali astfel încît poliadiţia unui singur heterociclu lactamic poate asigura o conversie

totală, al doilea ciclu conducînd prin deschidere doar la ramificarea şi reticularea catenelor poliamidice. Formarea polimerilor insolubili din bis-lactame dovedeşte că prezenţa lanţului poliamidic în poziţia ε a celui de al doilea heterociclu permite încă deschiderea acestuia, ceea ce atestă că efectul substituţiei asupra capacităţii de poliadiţie a lactamelor depinde nu numai de mărimea şi structura spaţială a substituentului, ci şi de natura acestuia, respectiv de prezenţa grupelor polare şi a heteroatomilor. Relaţii mult mai complexe între structură şi capacitatea de polimerizare există în cazul lactamelor cu punte bi-, tri- sau tetraciclice. De exemplu, spre deosebire de monomerii în care grupa amidică se află într-un ciclu-scaun, VIII sau IX, lactamele în care nucleul ciclohexanic are conformaţia baie, X, se încatenează.

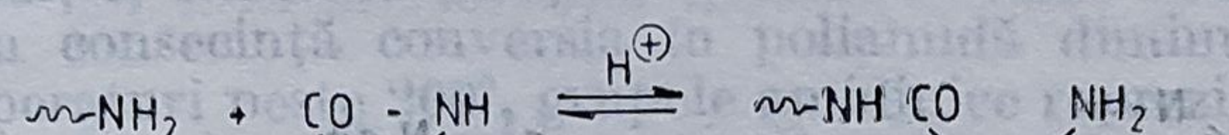
Excepţie constituie structurile amidice ciclice cu atomii de azot la capătul podului, XI, datorită împiedicării stabilizării prin rezonanţă a ciclurilor.



VIII IX X XI

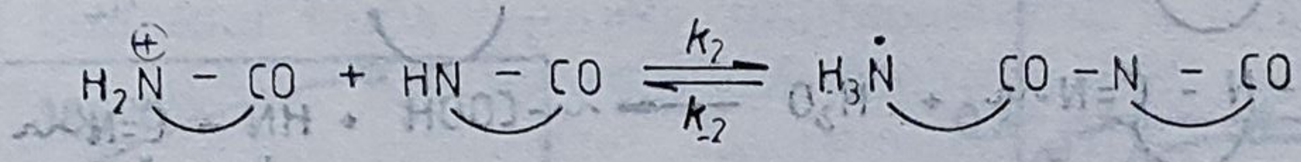
4.4.1.3. Poliadiţia cationică a lactamelor

În poliadiţia cationică monomerul se consumă atît în reacţia de aminoliză acidă



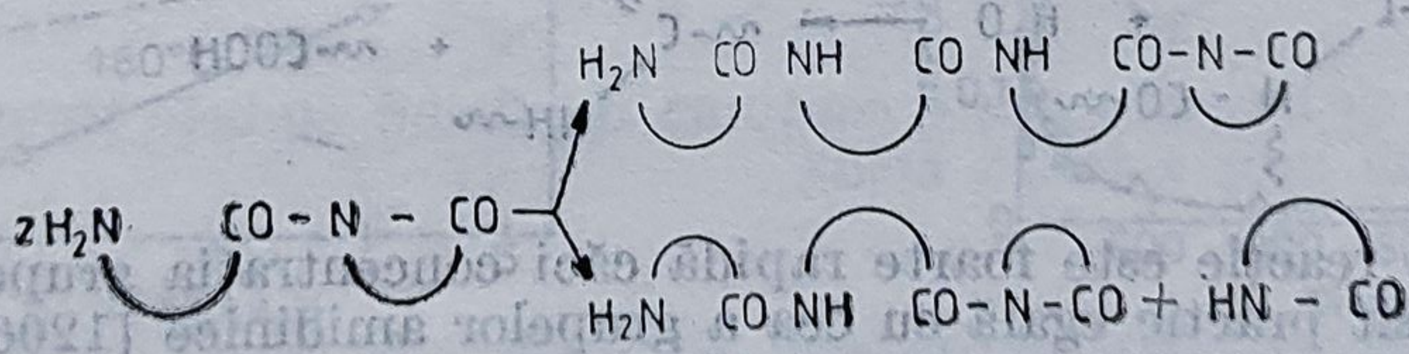
(4—851)

cît şi într-un proces de disproporţionare:



(4—852)

urmat de aminoliza intermoleculară a aminoacil-lactamei:



(4—853)

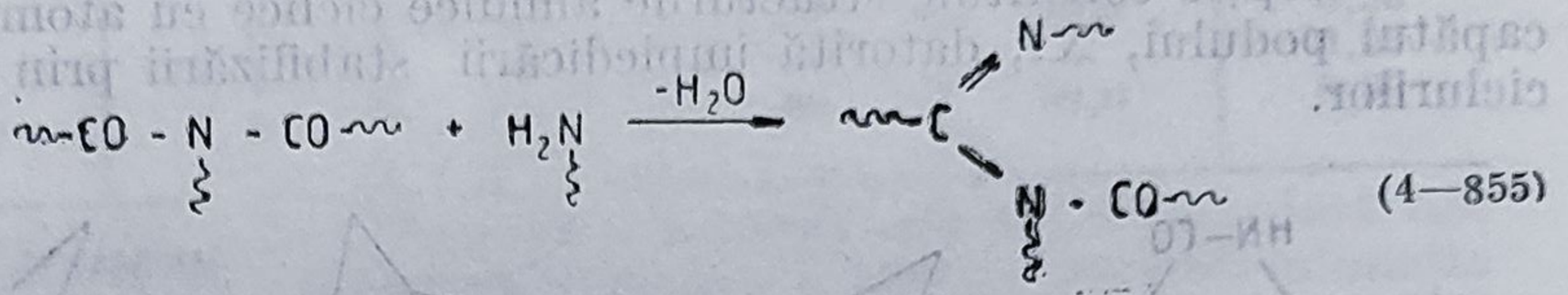
(4—854)

Poliadiţia cationică este iniţiată în condiţii anhidre de

a) acizi tari (hidracizi, HCl)
b) acizi carboxilici
c) acizi Lewis
d) săruri ale aminelor primare sau secundare cu acizi tari.

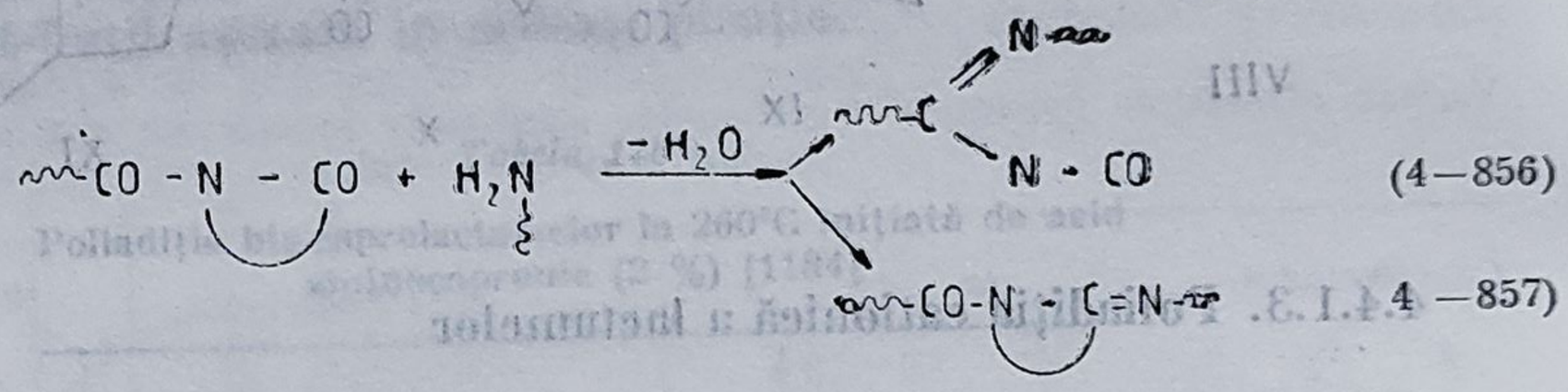
Mecanismele reacţiilor de iniţiere (4—852) şi creştere a lanţului (4—851), (4—852) şi (4—853) sînt aceleaşi pentru toate sistemele iniţiator/lactamă, deosebirile constînd doar în cinetica lor. Astfel, reacţia de disproporţionare (4—852) este mai rapidă în cazul iniţierii cu acizi tari decît cu acizi carboxilici, iar vitezele aminolizei bimoleculare a amino-acil-lactamei (4—853) sau a aminolizei lactamei protonate (4—851) sînt mai mici dacă poliadiţia este iniţiată de derivaţi din grupa d.

Centrele bazice apărute la poliadiţia cationică a lactamelor sînt fie grupe aminice fie grupe dialchilamidinice [1191, 1204—1206]. Primele survin în procesul de iniţiere (4—852) iar cele amidinice sînt rezultatul reacţiilor secundare ce consumă grupele active aminice sau/şi acil-lactamă prin condensarea structurilor diacilaminice:



(4—855)

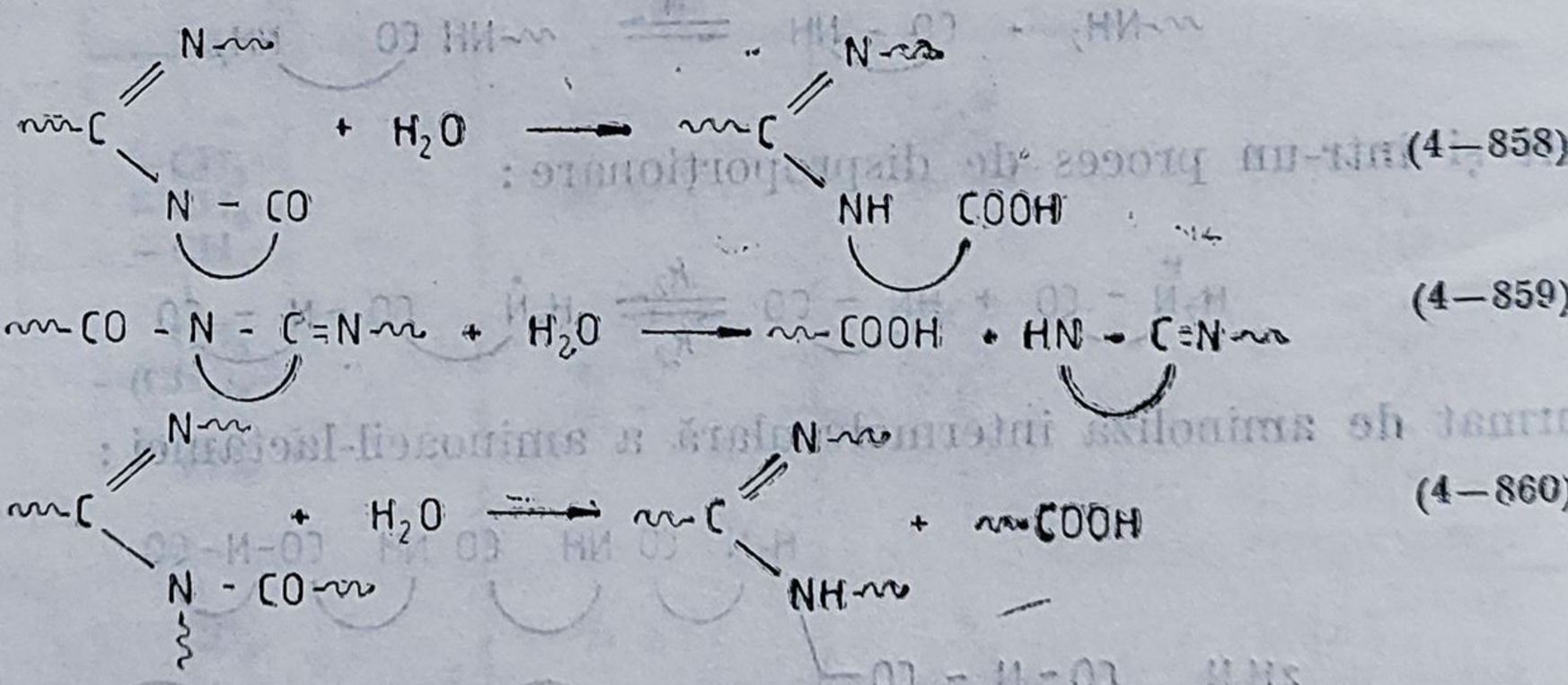
sau a lactamei acilate:



(4—856)

(4—857)

Apa eliberată la condensare hidrolizează ulterior grupele acil-amidinice la noi grupe amidinice şi carboxilice:



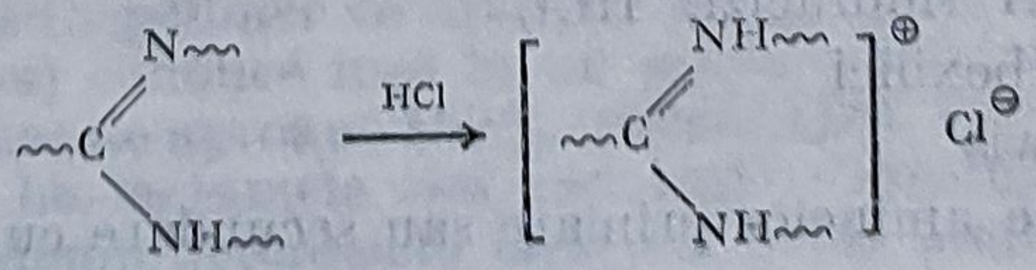
(4—858)

(4—859)

(4—860)

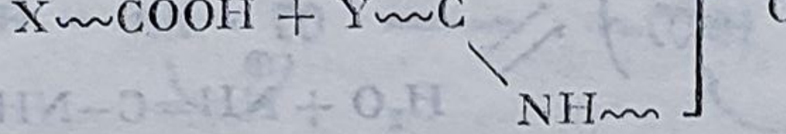
Ultima reacţie este foarte rapidă căci concentraţia grupelor carboxilice s-a găsit practic egală cu cea a grupelor amidinice [1206].

Datorită bazicităţii mari funcţiile amidinice prezente în sistem neutralizează acizii tari utilizaţi la iniţiere, încetinind procesul poliadiţiei:



(4—861)

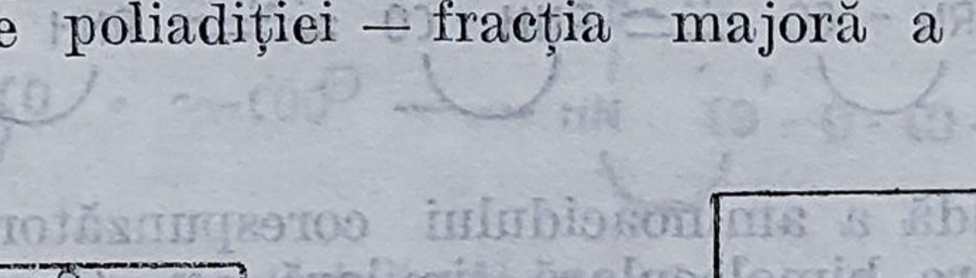
Dacă neutralizarea se produce înaintea atingerii echilibrului monomer⇌polimer, apa și grupele carboxilice libere reiniţiază un proces de poliadiţie. Întregul set de reacţii determină plafonarea timpurie a curbei conversie/timp. Determinările de greutăţi moleculare ale poliamidelor din sistem înainte și după hidrazinoliză (ruperea grupelor amidinice) demonstrează că fracţia structurilor ramificate din ec. (4—860) sporește o dată cu creșterea temperaturii și conversiei. La terminarea procesului de poliadiţie ($t > 200°C$) practic fiecare a doua macromoleculă este ramificată [1207], deoarece disproporţionarea ce implică grupele amidice de pe lanţ



(4—862)

devine mai importantă decît reacţia similară dintre lactamă și lactama protonată (4—852).

Pe de altă parte, grupele carboxilice apărute, așa cum s-a menţionat (4—858)—(4—860) pot regenera iniţiatorul acid prin combinare cu centrele amidinice:



(4—863)

Dezactivarea sistemului de iniţiere, datorată apariţiei grupelor amidinice, este un proces rapid, în special la temperaturi ridicate, $t > 200°C$. Deoarece energia de activare pentru formarea acestora este superioară celei de poliadiţie, ridicarea temperaturii favorizează reacţiile (4—855)—(4—857) și în consecinţă conversia în poliamidă diminuează (fig. 107).

La temperaturi peste 200°, grupele amidinice reprezintă — exceptînd primele momente ale poliadiţiei — fracţia majoră a centrelor bazice (fig. 108).

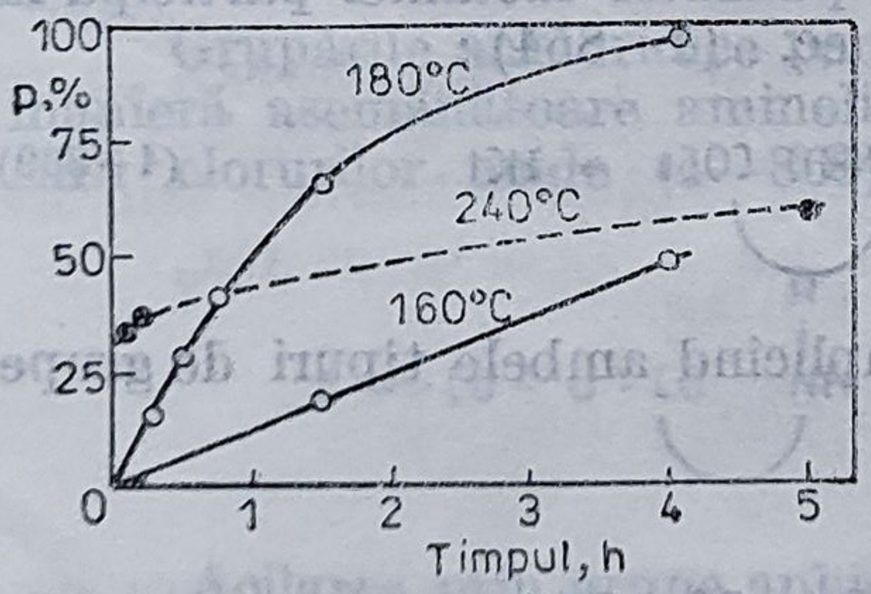


Fig. 107. — Poliadiţia cationică a octan lactamei iniţiată de HCl (1,4 moli %) la diferite temperaturi [1207].

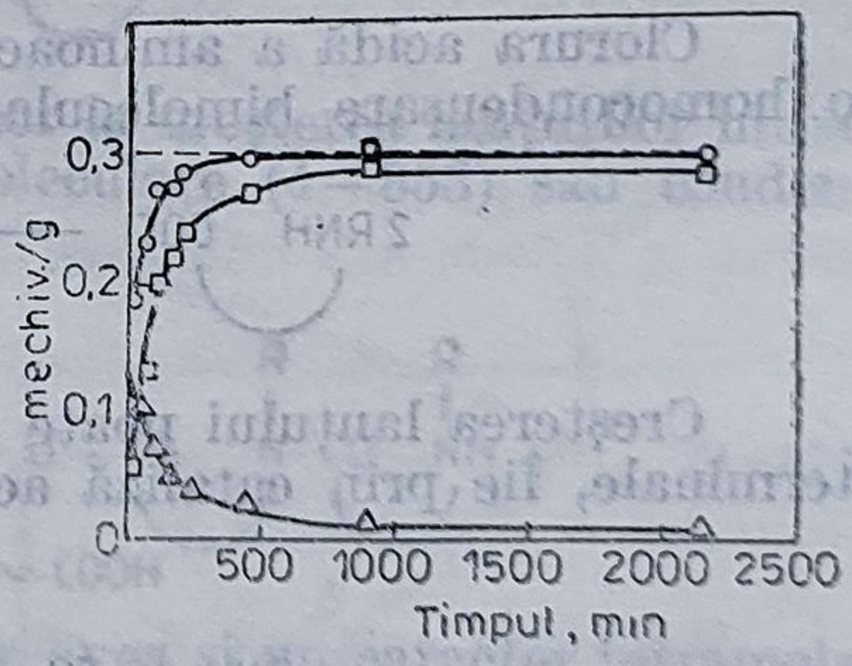
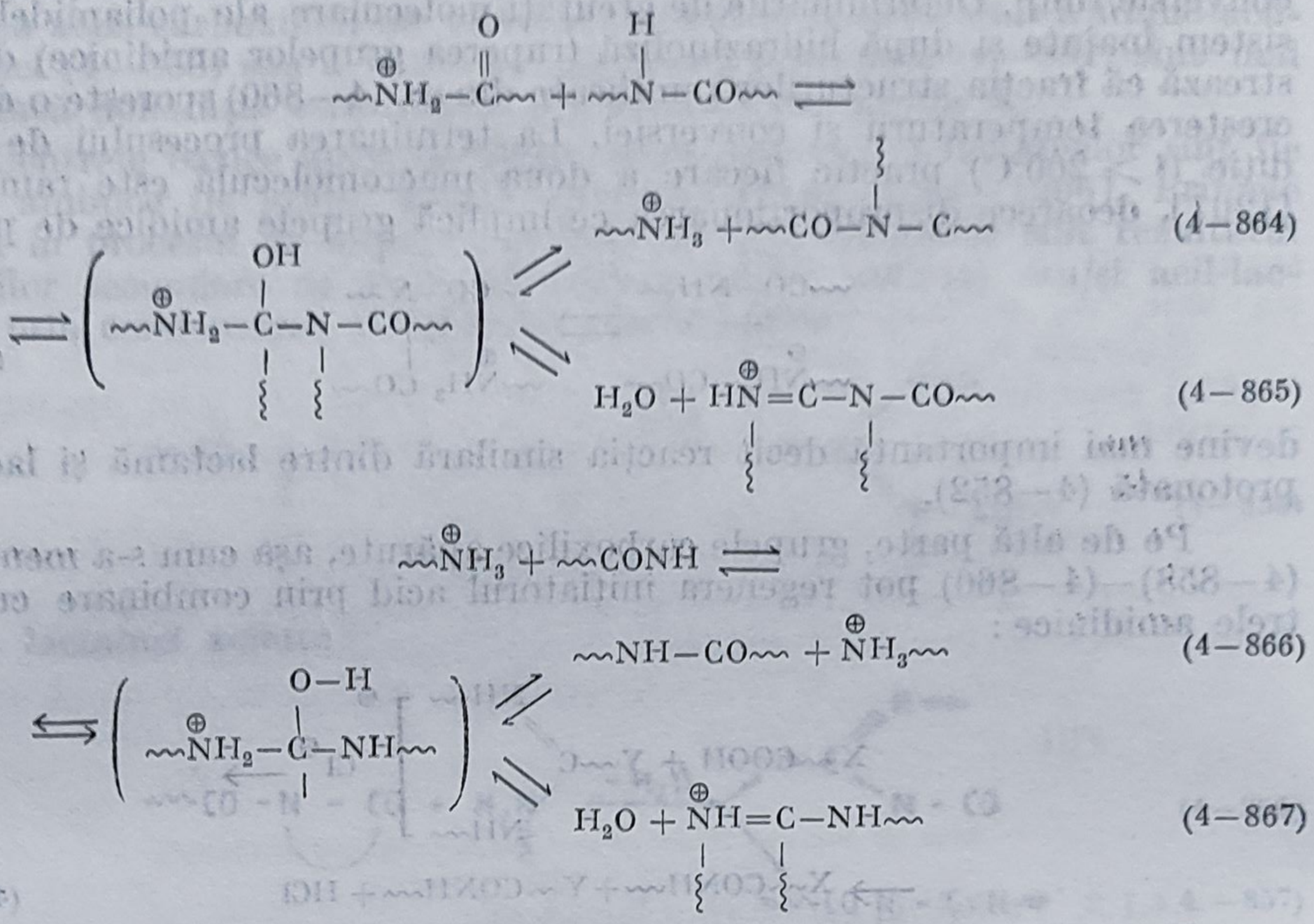


Fig. 108. — Variaţia concentraţiei centrelor bazice (prezente drept clorhidraţi) în timpul poliadiţiei cationice a ε-caprolactamei iniţiată de HCl (0,3 mechiv/g) la 216°C [1206].
(□) grupe amidinice
(△) grupe aminice
(○) concentraţia totală (suma)
--- $[HCl]_0 = 0,3$ mechiv/g.

Formarea grupelor amidinice şi creşterea lanţurilor de poliamidă la poliadiţia cationică a lactamelor au fost reţinute de Rothe [1206], în următoarea schemă:



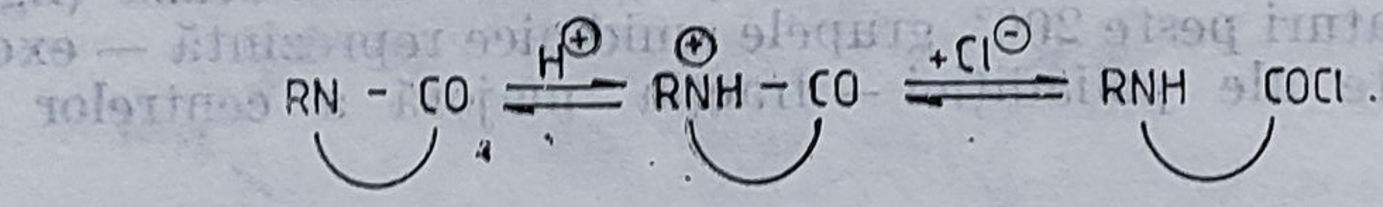
(4—864)

(4—865)

(4—866)

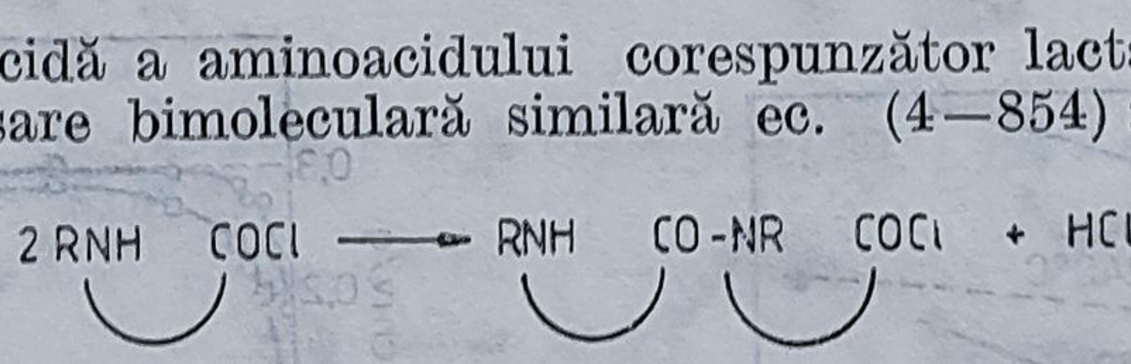
(4—867)

Funcţiunile amidinice nu se pot forma dacă atomul de azot din lactamă este substituit. În absenţa hidrogenului amidic, disproporţionarea (4—852) nu este posibilă, singura specie nucleofilă ce poate fi acilată de lactama protonată rămîne anionul iniţiatorului acid (de exemplu $Cl^{\ominus}$):



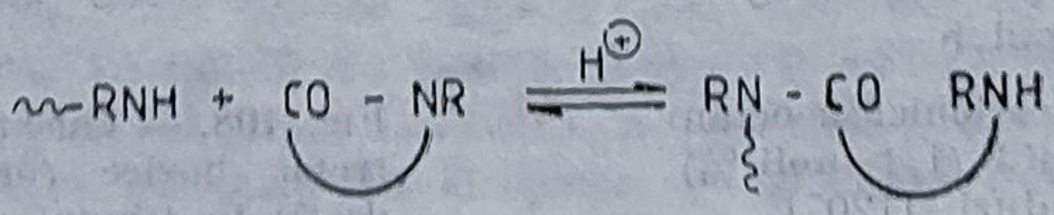
(4—868)

Clorura acidă a aminoacidului corespunzător lactamei participă la o homocondensare bimoleculară similară ec. (4—854):



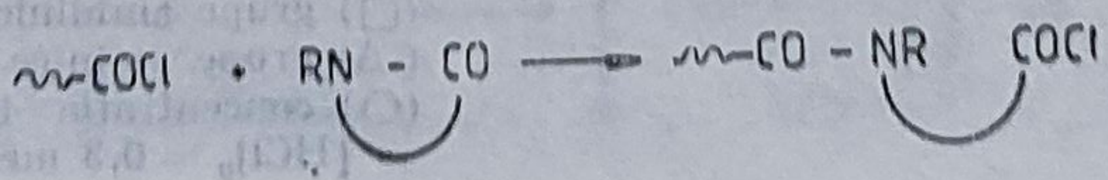
(4—869)

Creşterea lanţului poate continua implicînd ambele tipuri de grupe terminale, fie prin cataliză acidă



(4—870)

fie prin reacţie directă:



(4—871)

Ultimul pas se evidenţiază şi prin datele obţinute la poliadiţia N-metil octan-lactamei iniţiată cu clorură de butiril, comparativ cu poliadiţia aceleiaşi lactame iniţiată de HCl sau clorhidrat de dibutil amină [1208]: propagarea poliadiţiei prin formarea şi condensarea clorurilor acide este cel puţin cu un ordin de mărime mai rapidă decît adiţia la grupele anionice, valori intermediare obţinîndu-se prin introducerea în sistem a clorurilor acide ce nu pot homopolicondensa, dar sînt capabile să genereze o reacţie distinctă (fig. 109).

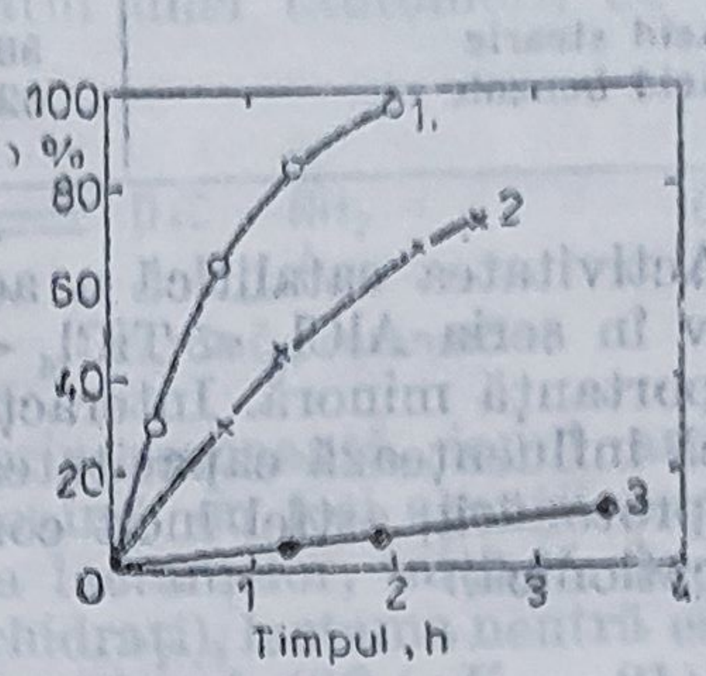
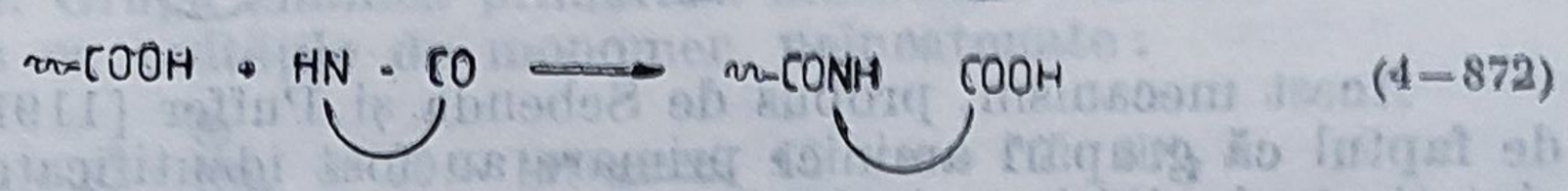


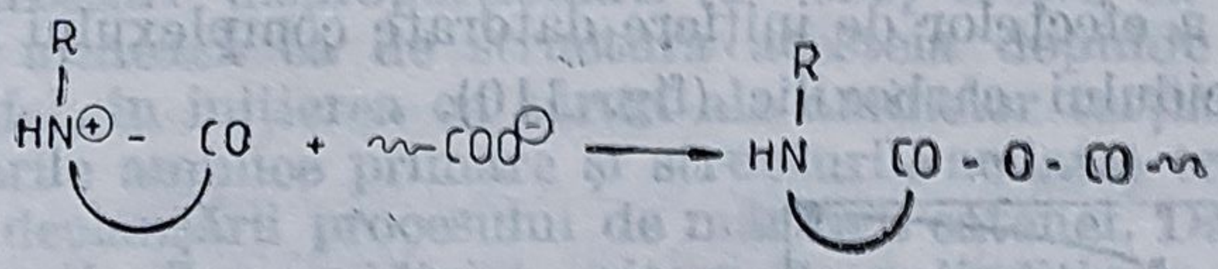
Fig. 109. — Poliadiţia N-metil-octan-lactamei la 200°C iniţiată de:
1. HCl, 1 mol %
2. $n\text{-}C_3H_7COCl$, 0,9 moli %
3. $(n\text{-}C_4H_9)_2NH_2^+Cl^-$, 1 mol %
[1208].

La iniţierea cu acizi carboxilici, încatenarea se petrece prin acidoliză (4—872), deşi nu sînt excluse reacţiile de disproporţionare şi aminoliză:



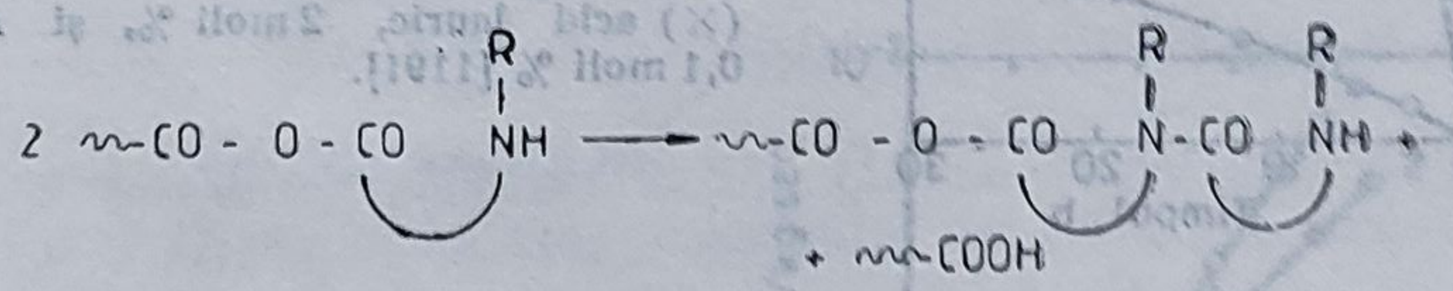
(4—872)

Poliamidele formate prin poliadiţia cu acidoliză a lactamelor N-substituite au conţinut surprinzător de ridicat de grupări aminice secundare (tabela 127) deoarece generarea intermediară a grupelor amidinice şi a apei cf. ec. (4—855)—(4—857) nu este posibilă. Sebenda [1191] propune pentru apariţia grupelor aminice, un proces similar disproporţionării (4—852):



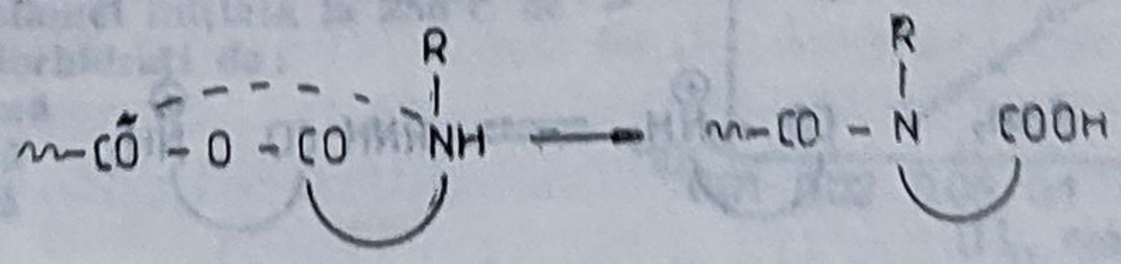
(4—873)

Grupările anhidridice participă ulterior la creşterea lanţurilor într-o manieră asemănătoare aminolizei intermoleculare (4—853) sau condensării clorurilor acide (4—869):



(4—874)

Acilarea prin grupe anhidridice poate avea şi un caracter intramolecular dacă lungimea unităţii de lactamă încatenată permite aceasta prin conformaţia adoptată:



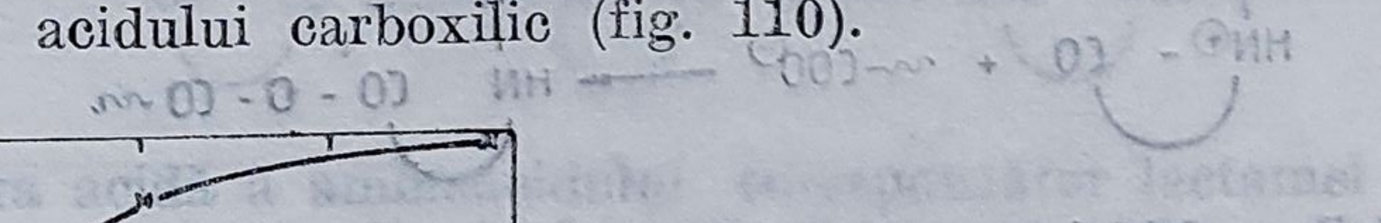
(4—875)

Tabela 127

Poliadiţia N-metil octan lactamei la 250°C [1208]

Iniţiator	$[I]_0$ mol/kg	Timp h	Conversie %	Conc. grupelor mol/kg	
				Acide	Bazice
Acid stearic	58,1	140	67,5	74	48
Acid benzoic	62,7	156	70,9	72	18

Activitatea catalitică a acizilor Lewis creşte cu caracterul electronegativ în seria $AlCl_3 < TiCl_4 < WCl_6$, în timp ce natura anionului este de importanţă minoră. Interacţiunea cationului metalic, $M^{\oplus}$, cu gruparea amidică influenţează capacitatea de acilare a acesteia într-un mod asemănător protonării, astfel încît complexul metal/lactamă poate iniţia poliadiţia cationică:



(4—876)

Acest mecanism, propus de Sebenda şi Puffer [1191], este motivat de faptul că grupări aminice primare au fost identificate în poliamidele sintetizate la iniţierea poliadiţiei cu lactamă complexată de $CrCl_3$ sau ZnI_2.

Capacitatea de iniţiere a unor săruri complexante, de ex. WCl_6, este mai mare chiar decît a acizilor tari (HCl). Introducerea în sistem a acizilor carboxilici determină o activare suplimentară a lactamei, astfel încît poliadiţia decurge cu viteză mult mai mare decît cea care ar rezulta prin simpla sumare a efectelor de iniţiere datorate complexului metal/lactamă şi respectiv acidului carboxilic (fig. 110).

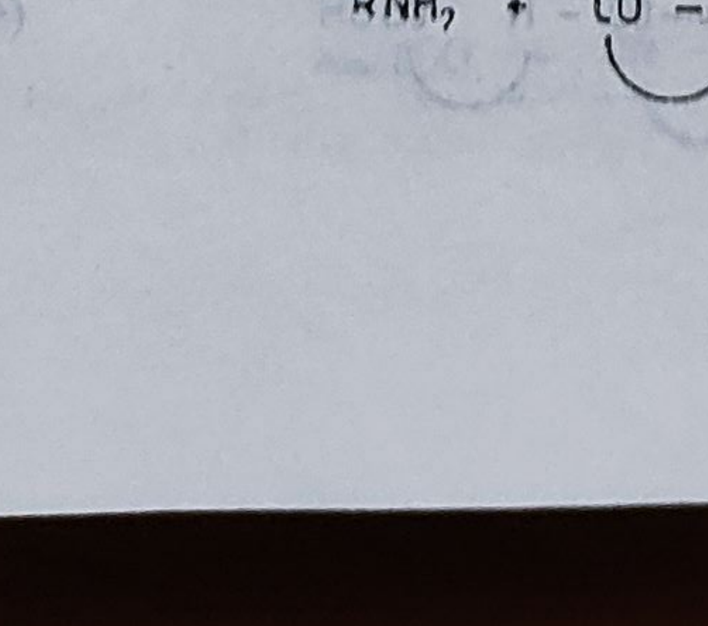
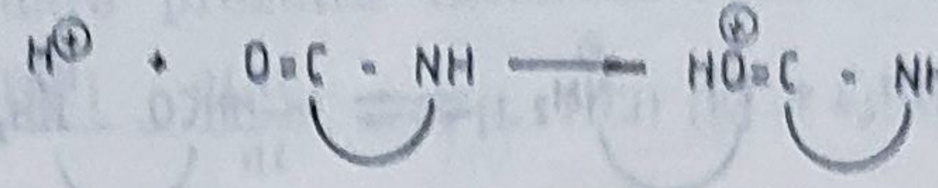


Fig. 110. — Poliadiţia dodecan lactamei, la 260°C iniţiată de:
(●) acid lauric, 2 moli %
(○) $AlCl_3$, 0,1 moli %
(×) acid lauric, 2 moli %, şi $AlCl_3$, 0,1 moli % [1191].

Poliadiţia iniţiată de sărurile aminelor primare sau secundare cu acizii tari debutează cu o concentraţie ridicată a centrilor de creştere a catenelor de poliamidă, iar adiţia lactamei protonate la grupele aminice

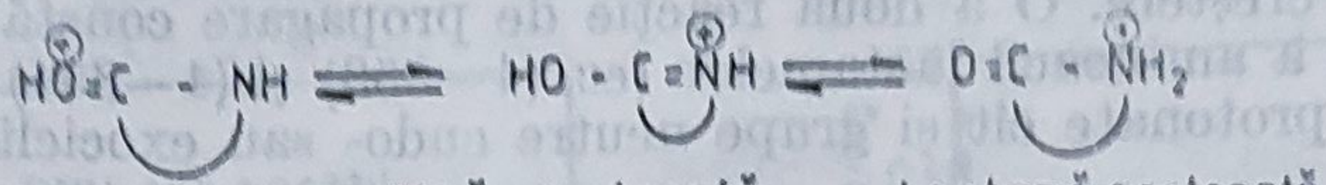
(4—877)

este reacția predominantă. Deși protonarea amidelor (lactamelor) are loc preferențial la atomul de oxigen:



(4—878)

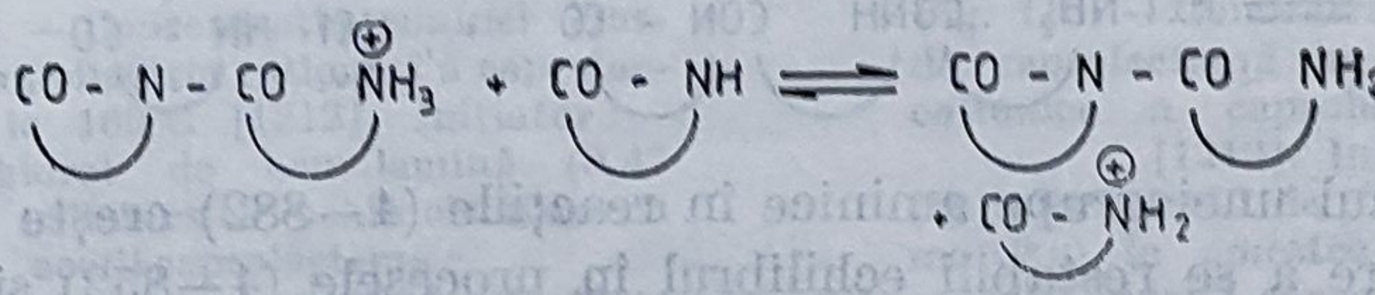
apariția speciilor N-protonate este rezultatul unei tautomerii cu echilibrul deplasat spre stînga:



(4—879)

Lactimă protonată Lactamă protonată

Datorită imposibilității stabilizării prin rezonanță, ionul amidiniu prezintă capacitate mare de acilare, reacționînd cu toți agenții nucleofili din mediul de reacție. Astfel, în poliadiția lactamelor, inițiată de săruri ale acestora cu acizi puternici (de ex. clorhidrați), lactama neutră este un nucleofil mai puternic ($pK_b = 13{,}6$) decît anionul $Cl^{\ominus}$ ($pK_b = 21$). Procesul de disproporționare (4—852) explică de fapt acilarea lactamei cu cationi amidiniu. Grupa aminică primară a aminoacil lactamei rezultate este în echilibru cu unitățile de monomer neîncatenate:



(4—880)

regenerînd într-o mică măsură lactama protonată.

Viteza de adiție a primei unități de monomer depinde de structura și bazicitatea aminei utilizate la inițiere. Deoarece concentrația cationilor amidinici necesari disproporționării (4—852) crește cu scăderea bazicității aminei, urmează că de structura acesteia depinde în treg cursul poliadiției. Astfel, în inițierea cu săruri ale aminelor terțiare, centrele de creștere (grupările aminice primare și structurile acilate) trebuie să se formeze înaintea declanșării procesului de mărire a catenei. Datorită concentrației mici a cationilor amidinici, viteza de poliadiție în acest caz este cu un ordin de mărime mai coborîtă decît cea a proceselor inițiate de aminele primare sau secundare, ori de sărurile lactamei (fig. 111). Funcțiile aminice reprezintă cei mai puternici agenți nucleofili din sistem și acțio-

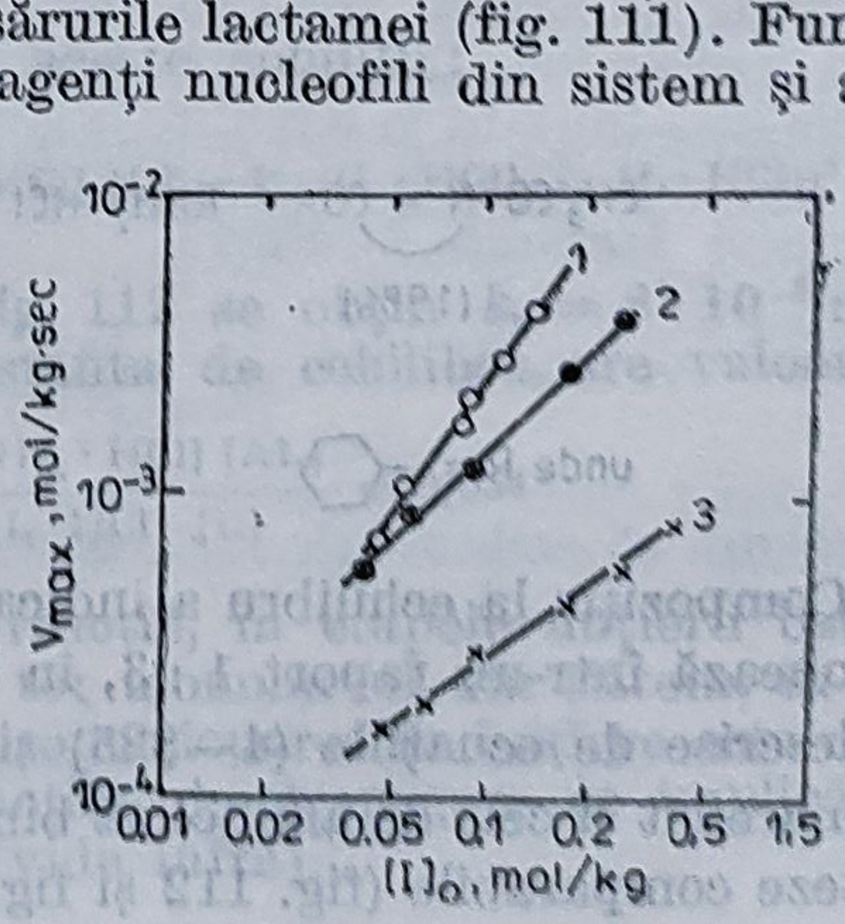
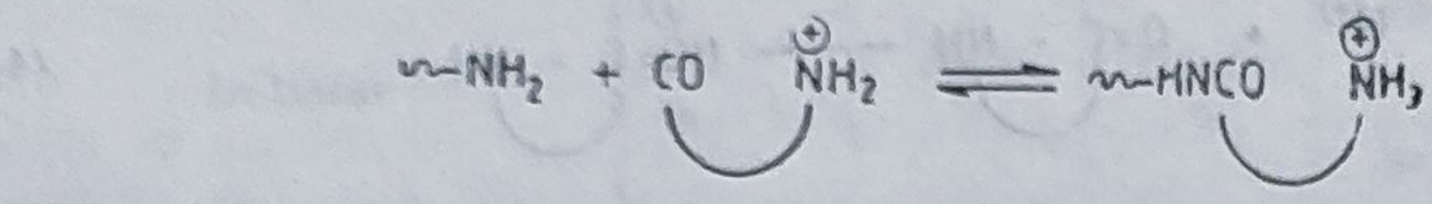


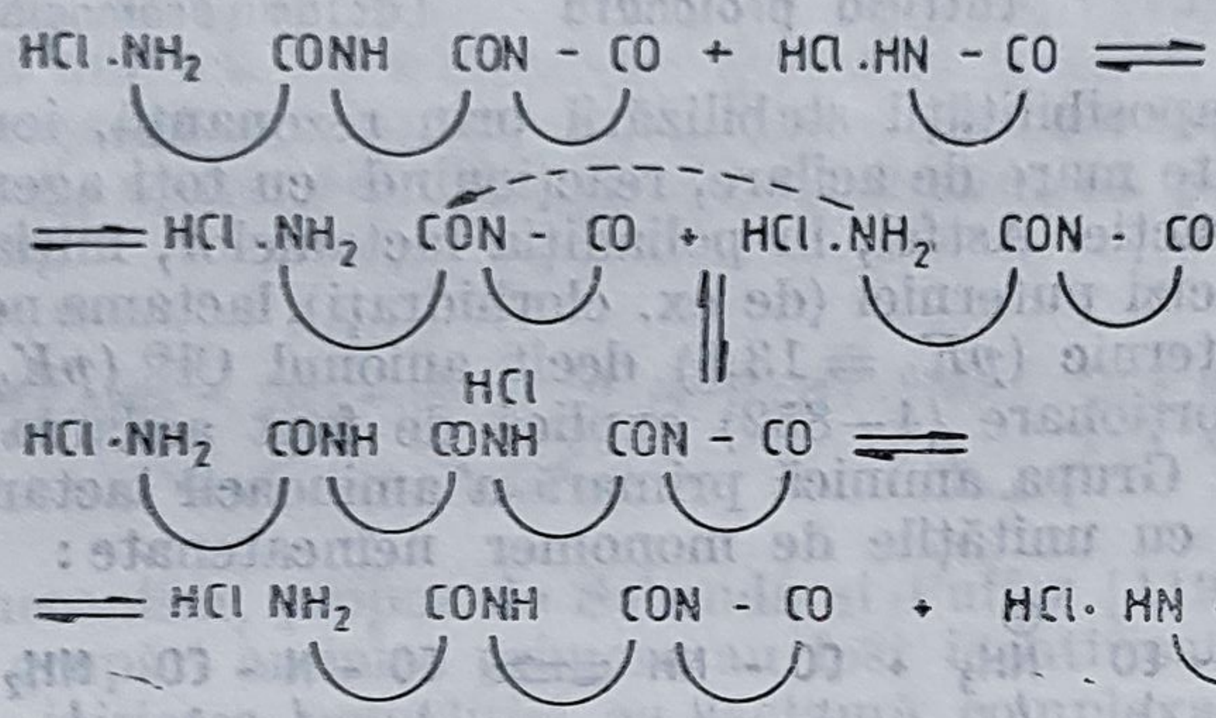
Fig. 111. — Viteza maximă de poliadiție a caprolactamei inițiată la 256°C de clorhidrați de:
1. caprolactamă
2. benzilamină
3. trietilamină
[1205].

neză în principal ca centri activi printr-o reacție cu totul similară inițierii (ec. (4—877)):

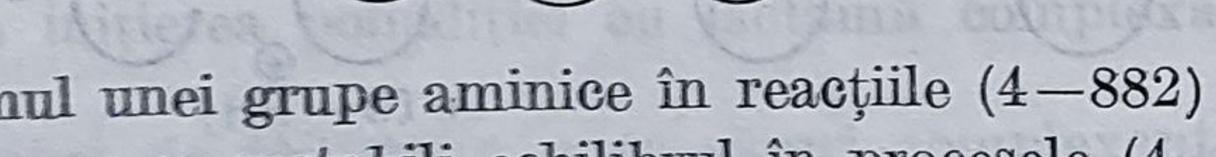


(4—881)

Acilarea grupelor aminice cu cationi ai monomerului (ec. (4—881)) reprezintă de fapt incorporarea unei unități de lactamă și regenerarea centrului de creștere. O a doua reacție de propagare constă în aminoliza bimoleculară a aminoacil lactamelor (ec. (4—853) și (4—854) care implică atît grupări protonate cît și grupe neutre endo- sau exociclice:



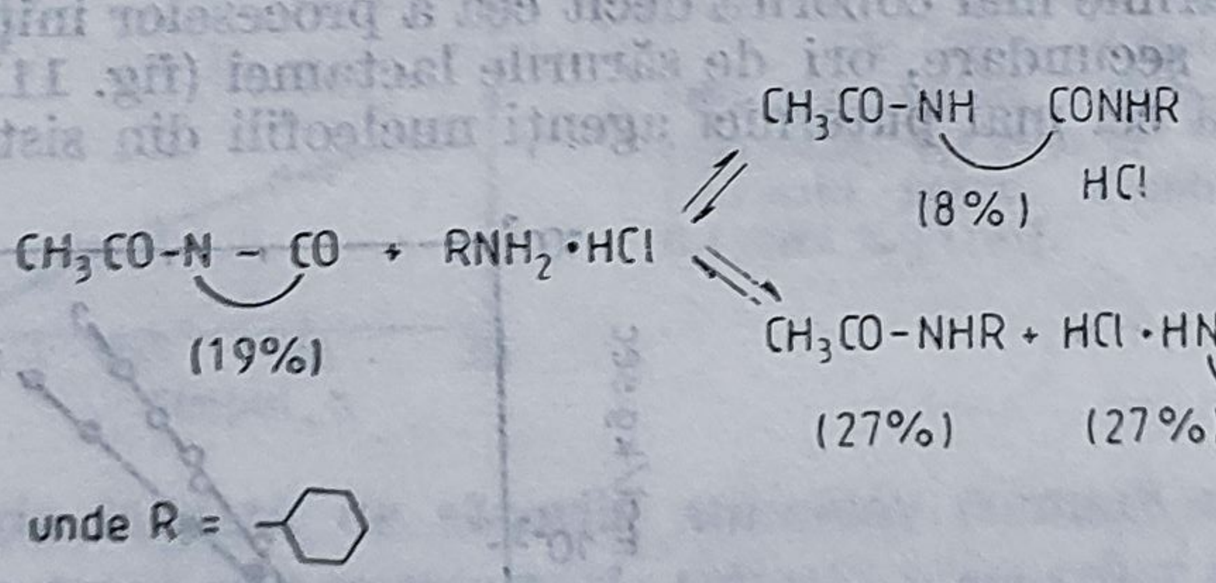
(4—882a)



(4—882b)

Consumul unei grupe aminice în reacțiile (4—882) crește aciditatea mediului. Spre a se restabili echilibrul în procesele (4—852) și (4—870), se formează în sistem noi grupări anionice și structuri acil-lactamice.

Această explicație pentru creșterea catenei în poliadiția cationică a lactamelor, sugerată de Doubravszky și Geleji[1209], [1210] a fost confirmată prin reacții de poliadiție [1211—1214] sau modelare [1215, 1216]. Astfel încălzirea unui amestec echimolecular de acetilcaprolactamă și clorhidrat de ciclohexilamină la 175°C timp de 15 min. are drept rezultat atît deschiderea ciclului lactamic cît și dezacilarea lactamei acetilate [1215]:



(4—883)

(4—884)

Compoziția la echilibru a indicat că grupele acil ciclice și excociclice reacționează într-un raport 1 : 3, în conformitate cu presupunerile teoretice descrise de ecuațiile (4—825) și (4—882). Atît procesele de disproporționare cît și cele de aminoliză bimoleculară se desfășoară experimental cu viteze comparabile (fig. 112 și fig. 113) [1212].

Ecuaţia vitezei reacţiilor bimoleculare reversibile, (4—852) şi (4—880), descrie iniţierea şi propagarea numai pentru temperaturi joase, cînd procesele secundare prezintă intensitate minimă :

$$\frac{-d[L \cdot HCl]}{dt} = \frac{d[AL]}{dt} = k_2 [L \cdot HCl]\,[L] - k_{-2}[AL]\,[-NH_2 \cdot HCl] \qquad (4-885)$$

unde [L], [L · HCl], [AL] şi [$-NH_2 \cdot HCl$] sînt respectiv concentraţiile lactamei, lactamei clorhidrate, lactamei acilate şi a grupelor aminice clorhidrate. Deoarece concentraţia funcţiilor aminice libere este neglijabilă, în absenţa altor grupe bazice, ce apar din reacţiile secundare, se poate accepta relaţia :

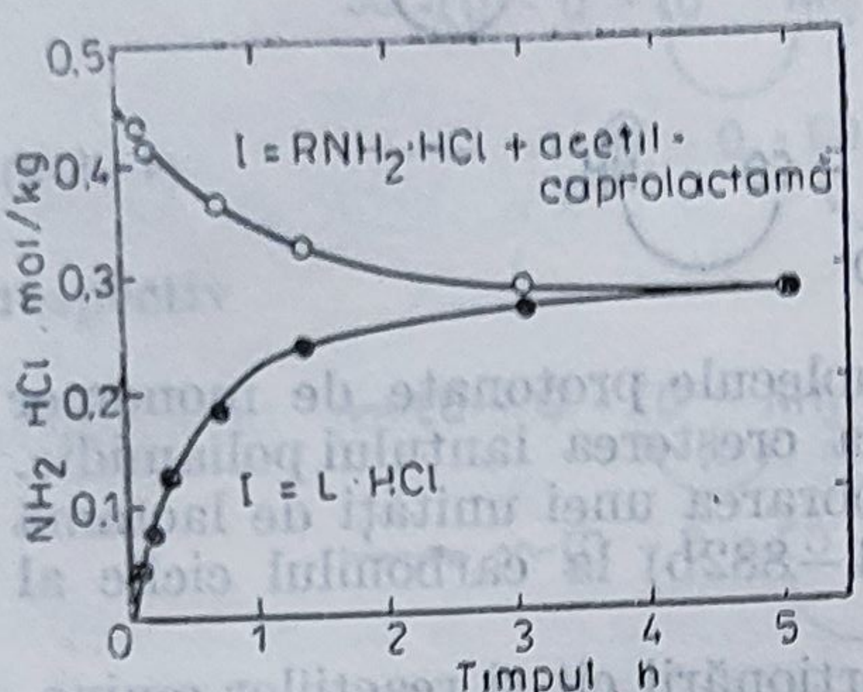


Fig. 112. — Concentraţia aminei clorhidrate la poliadiţia cationică a caprolactamei la 160°C [1212]. Iniţiator :
(○) clorhidrat de benzilamină (0,47 moli/kg) în amestec echimolecular cu acetil caprolactamă ;
(●) clorhidrat de caprolactamă (0,44 moli/kg).

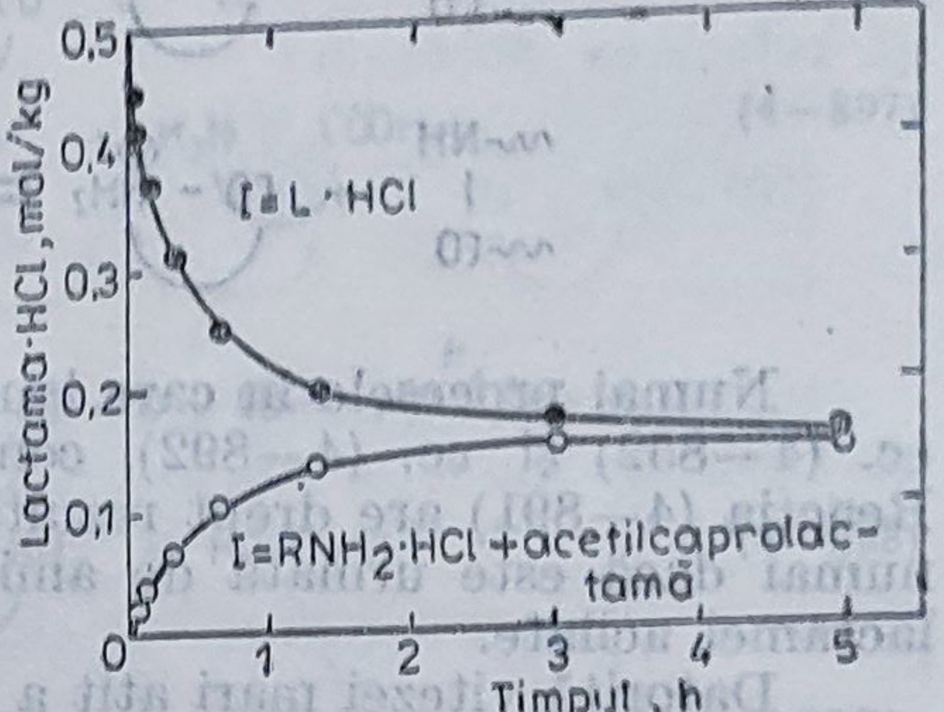


Fig. 113. — Concentraţia clorhidratului de caprolactamă în timpul poliadiţiei cationice a caprolactamei la 160°C [1212]. Iniţiator :
(○) clorhidrat de benzilamină (0,47 moli/kg) în amestec echimolecular cu acetil caprolactama ;
(●) clorhidrat de caprolactamă (0,44 moli/kg).

$$[-NH_2 \cdot HCl] + [L \cdot HCl] = [L \cdot HCl]_0 \qquad (4-886)$$

concentraţia grupelor aminice fiind egală cu concentraţia unităţilor de acil lactamă

$$[-NH_2 \cdot HCl] = [AL]. \qquad (4-887)$$

Ecuaţia (4—885) devine în aceste condiţii :

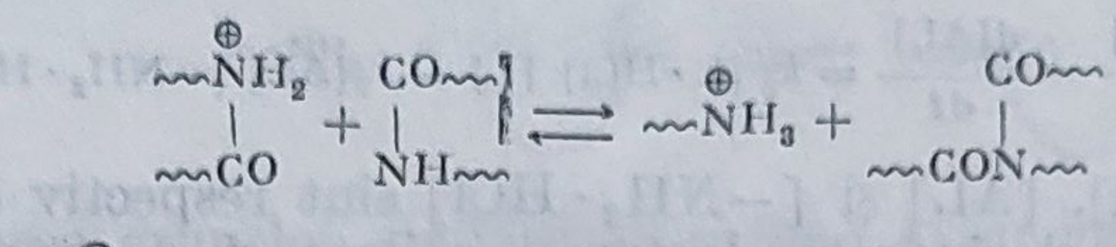
$$\frac{-d[L \cdot HCl]}{dt} = \frac{d[AL]}{dt} = k_2[L \cdot HCl]\,[L] - k_{-2}([L \cdot HCl]_0 - [L \cdot HCl])^2 \qquad (4-888)$$

Din datele reprezentate în fig. 112 se obţin $k_2 = 8 \cdot 10^{-5}$ mol/kg şi $k_{-2} = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol/kg, iar constanta de echilibru are valoarea :

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[-NH_2 \cdot HCl]\,[AL]}{[L \cdot HCl]\,[L]} = 0{,}054 \qquad (4-889)$$

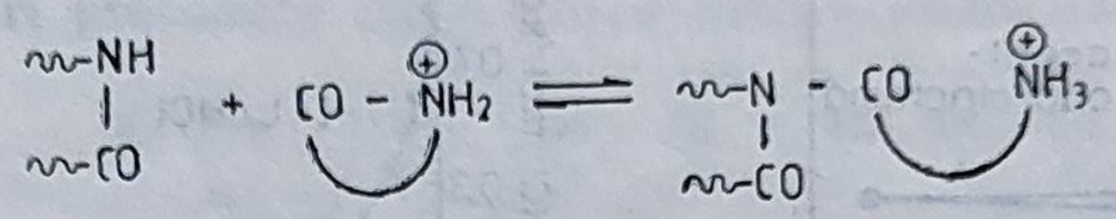
Datorită vitezelor mari de reacţie, în etapele iniţierii cationice a poliadiţiei lactamelor se consumă tot monomerul din sistem, în contrast cu poliadiţia anionică, în care disproporţionarea la iniţiere este de regulă foarte lentă în comparaţie cu reacţiile de propagare ce implică lactona acilată drept centri de creştere (vide infra).

Grupele amidice neutre sau protonate de pe lanț pot de asemenea participa precum s-a arătat anterior, ec. (4—862), în procesul disproporționării :



(4—890)

(4—891)



(4—892)

Numai procesele în care iau parte molecule protonate de monomer ec. (4—852) și ec. (4—892), contribuie la creșterea lanțului poliamidic. Reacția (4—891) are drept rezultat încorporarea unei unități de lactamă numai dacă este urmată de aminoliza (4—882b) la carbonilul ciclic al lactamei acilate.

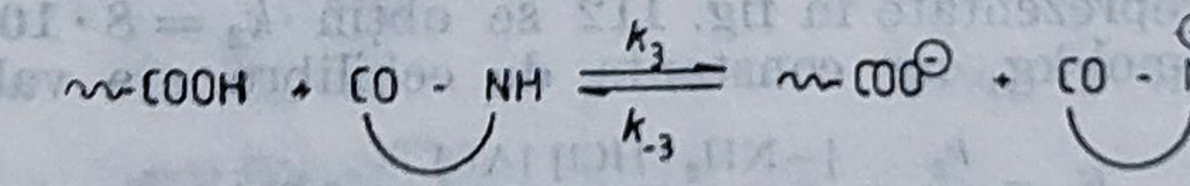
Datorită vitezei mari atît a disproporționării cît și reacțiilor aminolitice la temperaturi ridicate ($t > 200°C$ pentru caprolactamă) echilibrul (4—852) se atinge în primele minute ale poliadiției [1212, 1213]. Din acest motiv, inițierea cu clorhidrat de lactamă este practic echivalentă cu cea în care inițiatorul e constituit dintr-un amestec echimolecular de lactamă acilată și clorhidratul unei amine primare, cu condiția ca amina să fie similară cu grupa aminică de la capătul catenei crescătoare, sub aspectul bazicității și efectelor sterice.

Datorită reacțiilor seundare care afectează concentrațiile speciilor active, relația cinetică a poliadiției cationice pentru lactane se rezumă la următoarea ecuație empirică ce surprinde vitezele maxime de inițiere [1217] :

$$\frac{-d[L]}{dt} = k[L]\ [I]_0^a \qquad (4—893)$$

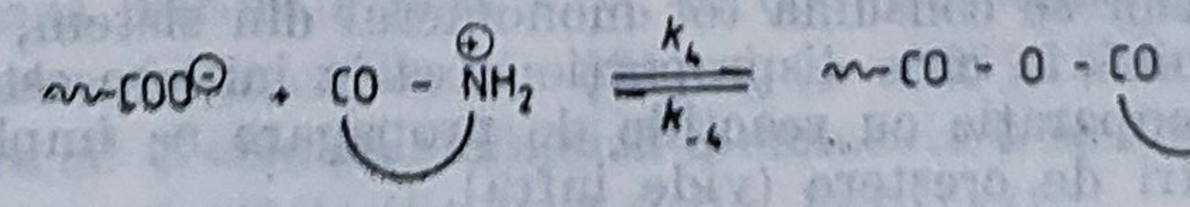
Ordinul de reacție aparent față de inițiator, a, oscilează între 0,3 și 1,5 funcție de natura acestuia (fig. 111). În plus, acesta variază și pe parcursul poliadiției [1218—1221].

Poliadiția inițiată în condiții anhidre cu acizi carboxilici (ec. (4—872)) urmează principial un mecanism similar celei în care se utilizează acizi tari. Cationii lactamă formați :



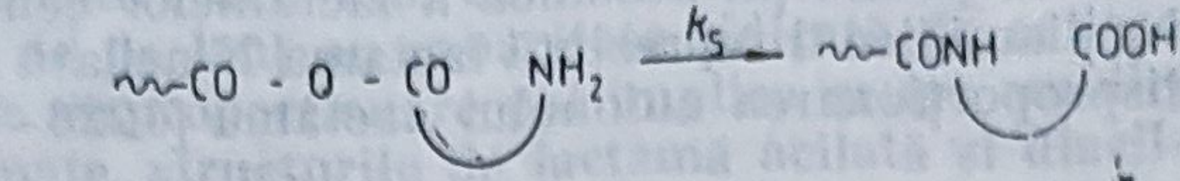
(4—894)

sînt în măsură să acileze atît moleculele neutre de monomer, ec. (4—852). cît și anionii carboxil :



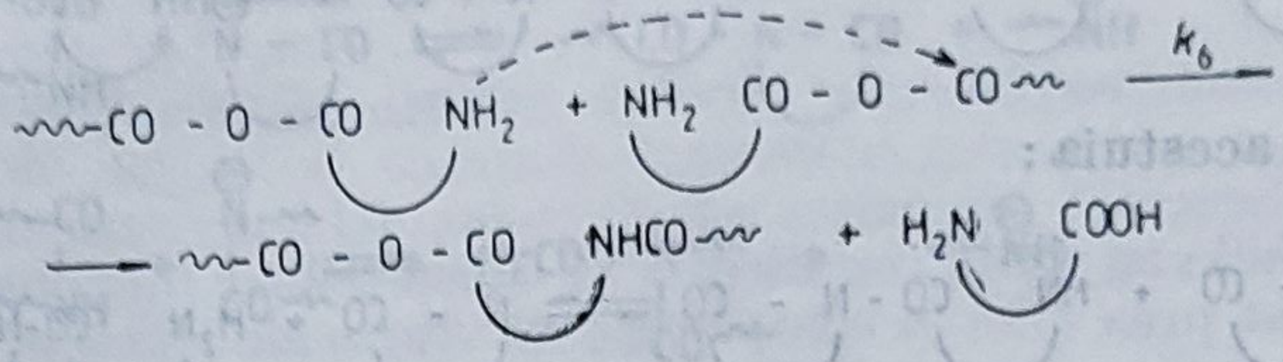
(4—895)

Rearanjarea intramoleculară ulterioară a aminoanhidridei, ce decurge cu viteză mare,



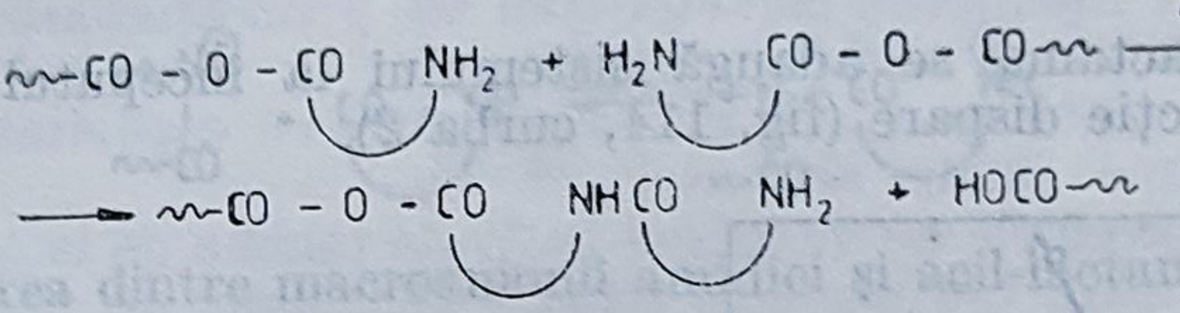
(4—896)

precum şi aminoliza bimoleculară a acesteia,



(4—897)

respectiv



(4—898)

au drept rezultat încorporarea unei unităţi de lactamă, (4—896 şi 4—897), sau a două unităţi (4—898). Viteza reacţiilor bimoleculare este cu mult inferioară celei de rearanjare intramoleculară, i.e. $k_4 \gg k_5$. Ecuaţia care descrie consumul iniţial de monomer prin aceste procese are forma [1222]:

$$\frac{-\mathrm{d}[\mathrm{L}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_4 k_5}{k_5 + k_{-4}} \cdot K_3\,[\mathrm{L}][-\mathrm{COOH}] \qquad (4-899)$$

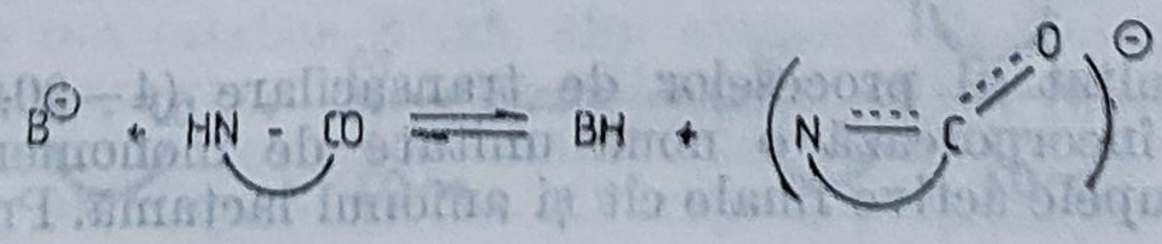
unde

$$k_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[-\mathrm{COO}^{\ominus}]\,[-\mathrm{COO\overset{\oplus}{N}H_2}]}{[-\mathrm{COOH}]\,[-\mathrm{CO-NH}]} \qquad (4-900)$$

Poliadiţia lactamelor iniţiată de acizi carboxilici este o reacţie de ordinul întîi în raport cu monomerul. Acest ordin faţă de iniţiator (ec. (4—893)) variază funcţie de natura lactamei, de ex. de la 0,5 pentru caprolactamă la 0,8 pentru lactama acidului caprilic [1205]. Aceste deviaţii de la valoarea unitară a ordinului aparent de reacţie se pot datora dependenţei coeficienţilor de activitate a speciilor reactive de constanta dielectrică a mediului, respectiv de polaritatea şi bazicitatea monomerului [1222—1225].

4.4.1.4. Poliadiţia anionică a lactamelor

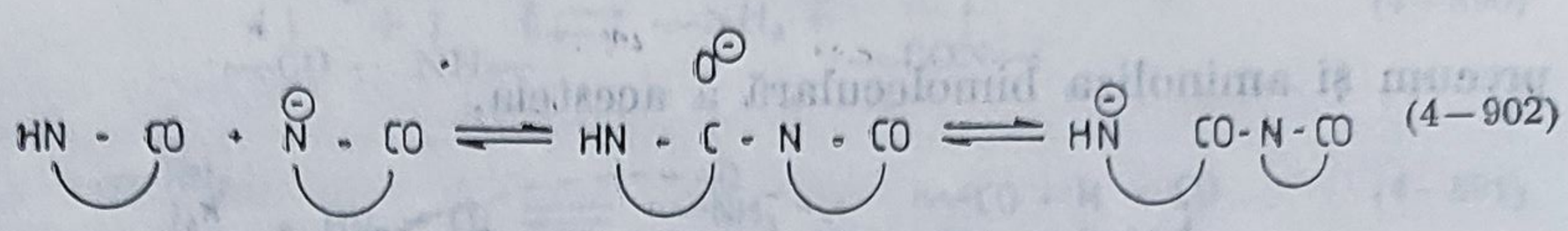
Orice bază aptă să formeze anioni liberi de lactamă poate teoretic iniţia poliadiţia lactamelor nesubstituite la atomul de azot amidic:



(4—901)

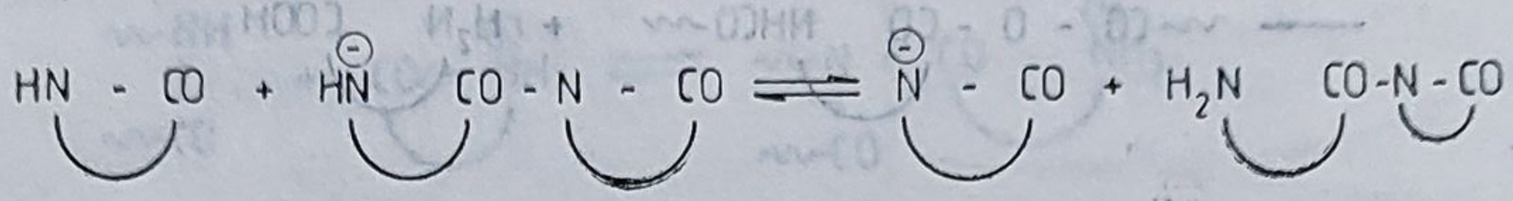
Procesul încatenării debutează cu o perioadă de inducţie (fig. 114, curba *1*) în care se generează specii active.

S-a stabilit că în poliadiţia anionică a lactamelor centrul activ de creştere a catenei poliamidice îl reprezintă lactama N-acilată care este formată lent prin disproporţionarea anionului lactamă [1226—1229]:



(4—902)

şi refacerea acestuia:



(4—903)

Dacă acil-lactama se adaugă sistemului la începutul procesului, perioada de inducţie dispare (fig. 114, curba *2*).

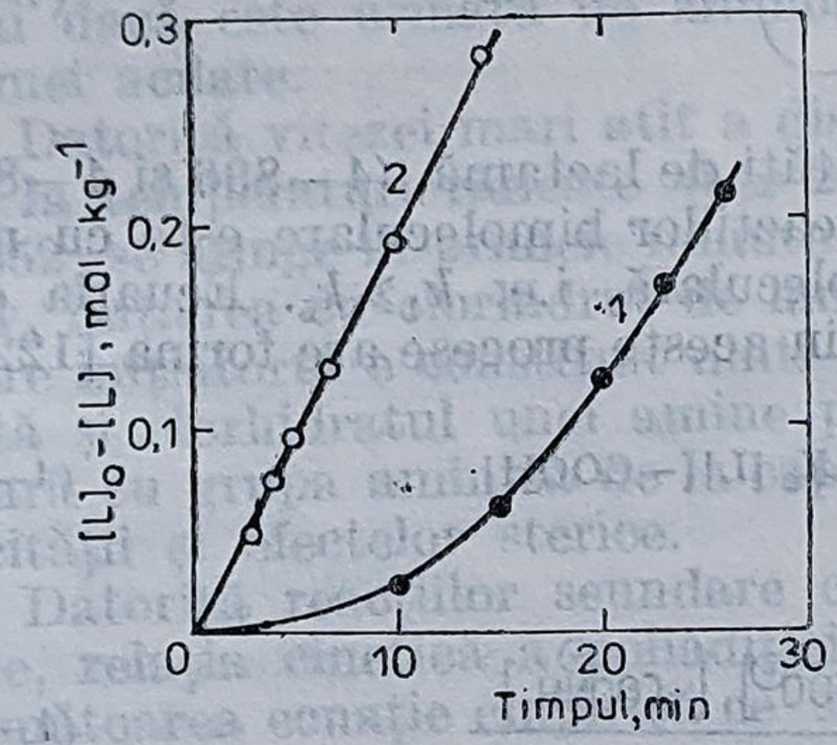
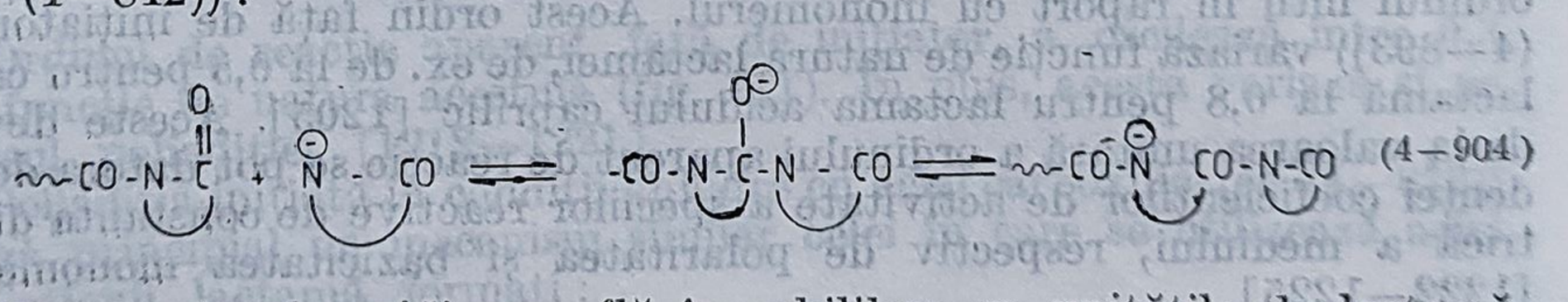


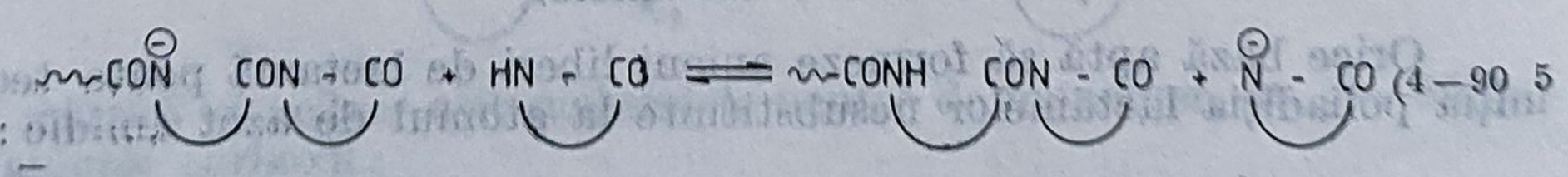
Fig. 114. — Poliadiţia anionică a caprolactamei iniţiată de caprolactil-sodiu (0.083 mol/kg) la 160°C (curba *1*) sau de amestec echimolecular de caprolactil-sodiu şi acetil caprolactamă (0,0177 mol/kg) la 100°C (curba *2*) [1205].

Atacul nucleofil al anionului asupra grupării carbonilice al unei unităţi de lactamă constituie în consecinţă primul act al poliadiţiei (vezi şi ec. (4—842)):



(4—904)

Macroanionul amidic se află în echilibru cu unităţile de lactamă, permiţînd regenerarea anionilor de lactamă:

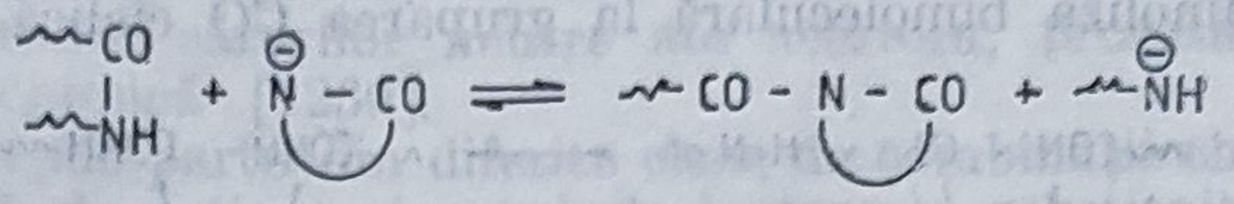


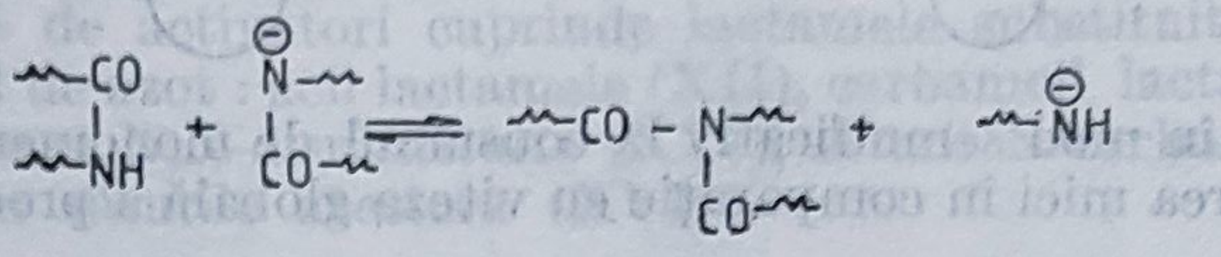
(4—905)

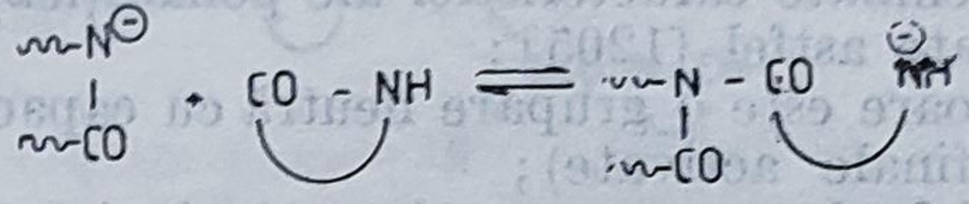
Drept rezultat al proceselor de transacilare (4—904) şi (4—905) lanţul polimer încorporează o nouă unitate de monomer, refăcîndu-se totodată atît grupele active finale cît şi anionul lactamă. Procesul de înca-

tenare anionică decurge cu viteză ridicată deoarece ambele specii active care participă la poliadiție sînt foarte reactive: anionul lactamă reprezintă o unitate de monomer activată, cu nucleofilicitate crescută, iar grupele finale N-acilate de pe lanț au capacitate ridicată de acilare (tabela 121).

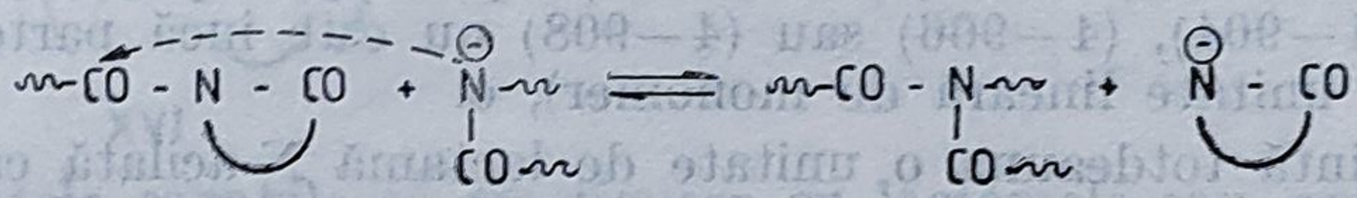
Reacțiile de disproporționare pot implica grupe amidice și anioni de pe lanțurile formate, structurile de lactamă acilată și diacil-aminice participînd în continuare la încatenare :


(4—906)

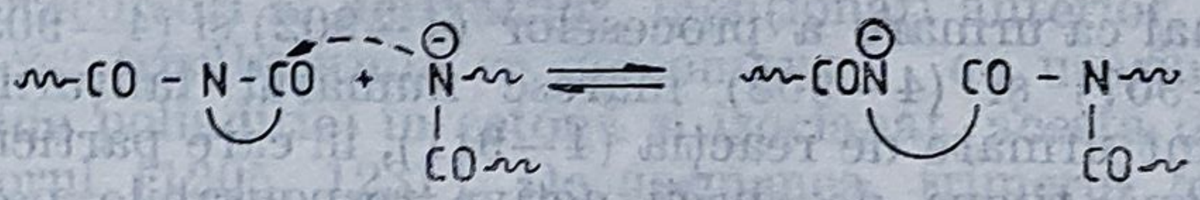

(4—907)


(4—908)

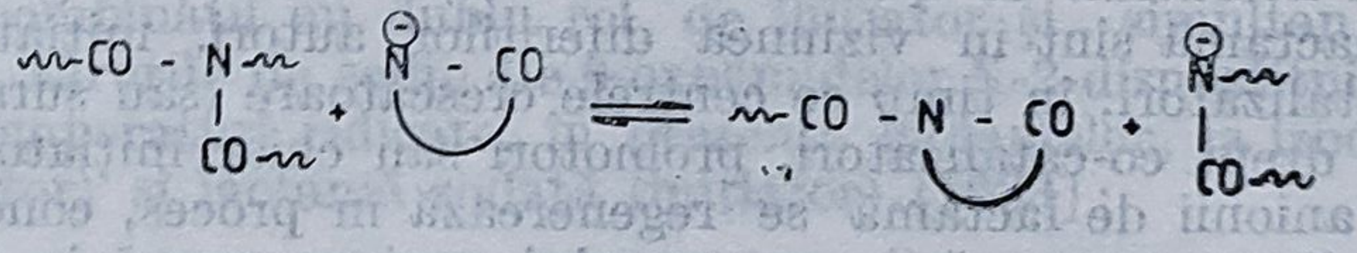
Transacilarea dintre macroanionii amidici și acil-lactamă poate proveni fie dintr-o depolimerizare :


(4—909)

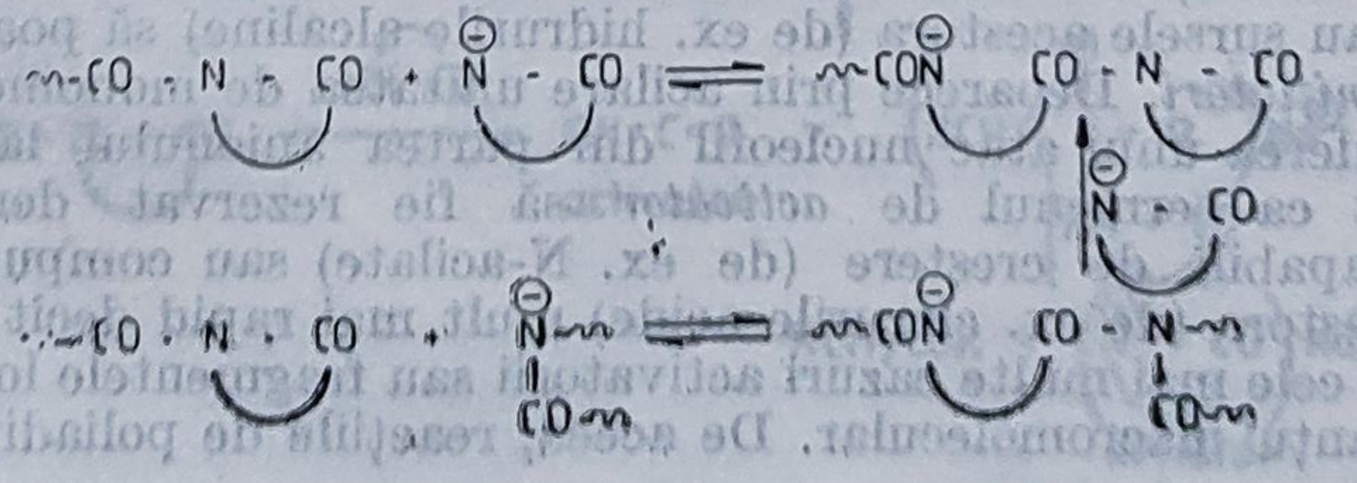
fie din încorporarea unei unități de monomer (continuarea polimerizării)


(4—910)

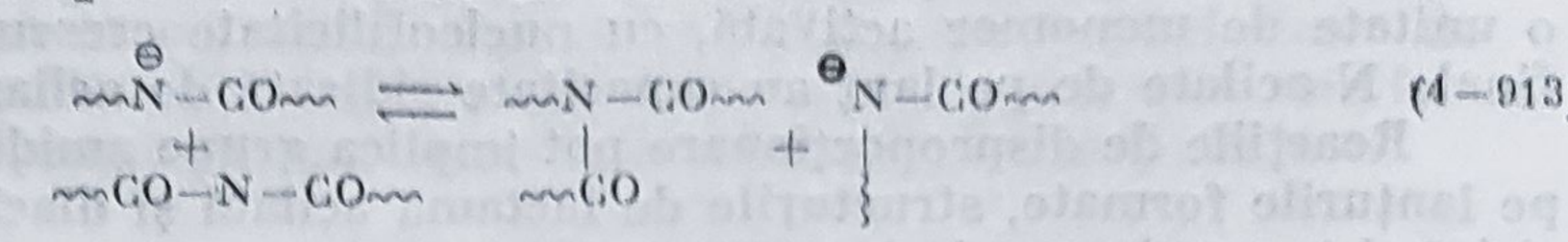
Acilarea unui anion lactamă cu amina diacilată, reversul reacției (4—909),


(4—911)

rezultă prin încorporarea unei unități de lactamă și poate fi privită drept o a doua cale de propagare, cu condiția ca reacția (4—910) să preceadă acilarea (4—911). Procesele de creștere (4—904), (4—910) și (4—911) pot fi, în acest caz, descrise unificat astfel :

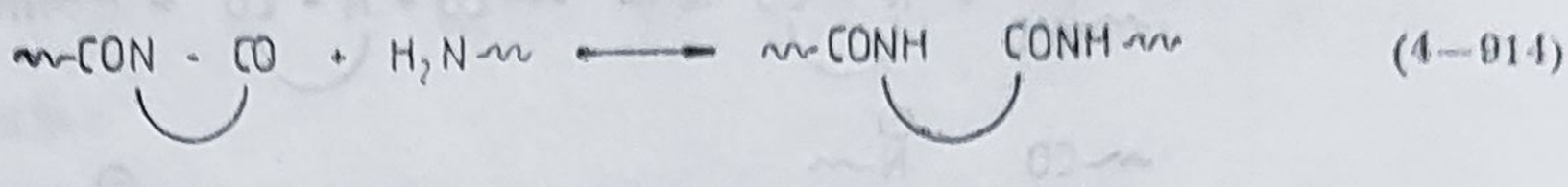

(4—912)

deoarece reacţiile de transacilare dintre grupările diacilaminice şi macroanionii amidici reprezintă numai un schimb :



(4—913)

Reacţiile de disproporţionare (4—902) şi (4—903) sau (4—906), precum şi aminoliza bimoleculară la gruparea CO ciclică :



(4—914)

nu contribuie în mod semnificativ la consumul de monomer deoarece vitezele lor sînt prea mici în comparaţie cu viteza globală a procesului de încatenare.

Cele mai însemnate caracteristici ale poliadiţiei anionice a lactamelor pot fi sintetizate astfel [1205] :

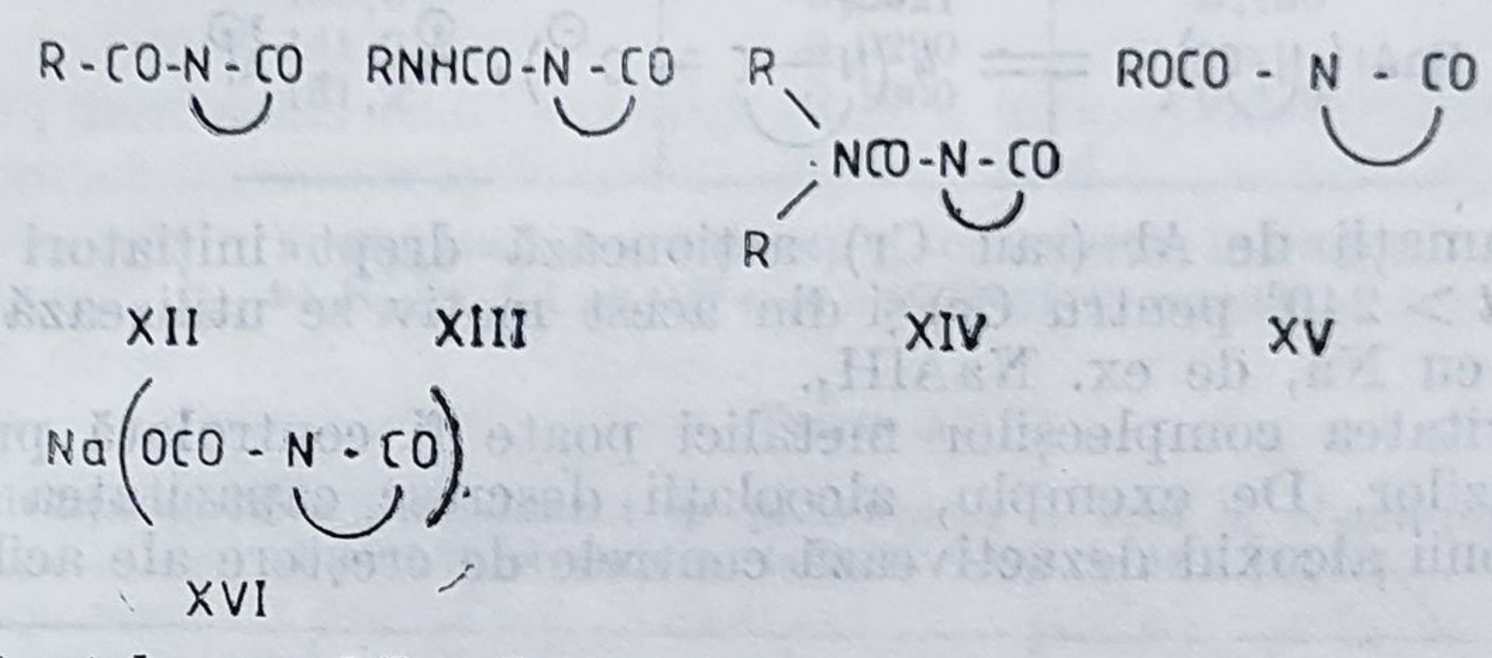
(a) specia crescătoare este o grupare neutră cu capacitate de acilare ridicată (grupe finale activate) ;
(b) numai moleculele de monomer activate (anioni de lactamă) cu nucleofilicitate mare iau parte la reacţia principală de propagare ;
(c) anionul lactamă încorporat în lanţul poliamidic prin reacţiile de acilare (4—904), (4—906) sau (4—908) nu este încă parte a acestuia (drept unitate lineară de monomer), ci
(d) reprezintă totdeauna o unitate de lactamă N-acilată care poate fi desfăcută într-o unitate lineară ca urmare a reacţiilor (4—893) şi (4—910).

Trebuie de remarcat faptul că numărul moleculelor de polimer poate fi crescut numai ca urmare a proceselor (4—902) şi (4—903) sau (4—906). Reacţiile (4—907) şi (4—908) măresc numărul lanţurilor poliamidice numai dacă sînt urmate de reacţia (4—911), în care participă anionul lactamă. Cele două tipuri de specii active responsabile pentru poliadiţia anionică a lactamelor, respectiv anionul lactamă şi unitatea de lactamă N-acilată de la capătul catenei poliamidice (ec. (4—904)), sînt desemnate neunitar în literatura de specailitate. Astfel, combinaţiile generatoare de anioni de lactamă sînt în viziunea diferiţilor autori, iniţiatori, activatori sau catalizatori, în timp ce centrele crescătoare (sau sursele lor) sînt specificate drept co-catalizatori, promotori sau chiar iniţiatori şi activatori. Deşi anionii de lactamă se regenerează în proces, concentraţia lor scade pe măsura consumării monomerului, mai cu seamă în unele cazuri, datorită reacţiilor secundare, astfel încît termenul de *catalizator* pentru aceştia nu este corect. Deoarece ei pot genera unităţi de lactamă N-acilată (ec. (4—902)), iniţiind astfel încatenarea anionică chiar şi în absenţa centrelor crescătoare, este indicat ca lactamele metalate (din care derivă anionii lactamă) sau sursele acestora (de ex. hidrurile alcaline) să poarte denumirea de *iniţiatori*. Deoarece prin acilare unitatea de monomer este activată în vederea unui atac nucleofil din partea anionului lactamă, este mai corect ca termenul de *activator* să fie rezervat derivaţilor de lactamă capabili de creştere (de ex. N-acilate) sau compuşilor ce dau naştere acestora (de ex. clorurile acide) mult mai rapid decît prin simpla iniţiere. În cele mai multe cazuri activatorii sau fragmentele lor sînt încorporaţi în lanţul macromolecular. De aceea, reacţiile de poliadiţie anionică

în care se adaugă asemenea derivaţi se consideră *activate*, pe cînd poliadiţiile anionice ale lactamelor în care centrele de creştere sînt datorate doar acţiunii iniţiatorului (cf. ec. (4—902)) sînt *neactivate* [1184, 1205].

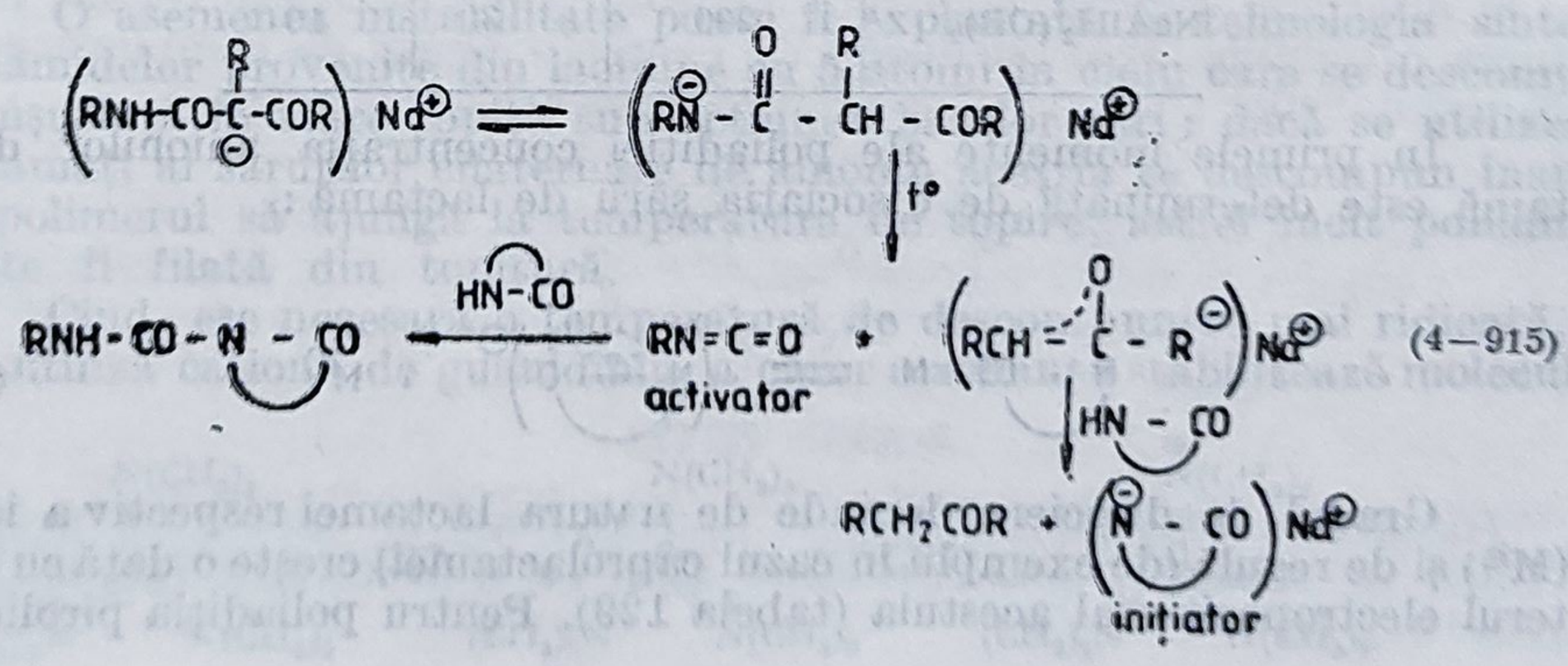
Iniţiatori pentru poliadiţia anionică a lactamelor pot fi metalele alcaline şi hidrurile lor, compuşii Grignard şi derivaţii organometalici, hidroxizii sau alcoxizii metalelor alcaline, săruri ale acizilor carboxilici ce se descompun uşor [1205]. Anionii lactamelor se pot genera şi prin electroliza soluţiilor sărurilor neutre ale acestora, procesul constituind iniţiere electrochimică [1230].

Activatorii fac parte din diferite clase de combinaţii chimice [1205]. O primă grupă de activatori cuprinde lactamele substituite cu radicali polari la atomul de azot : acil lactamele (XII), carbamoil lactamele N-substituite (XIII) sau N,N-disubstituite (XIV), esterii N-carboxilici ai lactamelor (XV) sau sărurile acestora (XVI) :



Substanţele capabile să reacţioneze cu lactamele sau anionii acestora generînd lactame N-substituite fac parte din a doua grupă de activatori : izocianaţii, anhidridele, esterii, cetenimidele. O a treia grupă este constituită din precursori ai derivaţilor menţionaţi anterior. De exemplu, β-oxoamidele-N-2-2-trisubstituite se descompun cu uşurinţă la temperatură ridicată (de poliadiţie) în cetonă şi izocianat, acesta din urmă fiind de fapt activatorul [1205, 1231]. De asemenea, trimerul fenil izocianatului se descompune în fenil izocianat, complexul acestuia cu dimetil sulfoxid constituind un bun activator la poliadiţia anionică a lactamelor în sistem heterogen [1232].

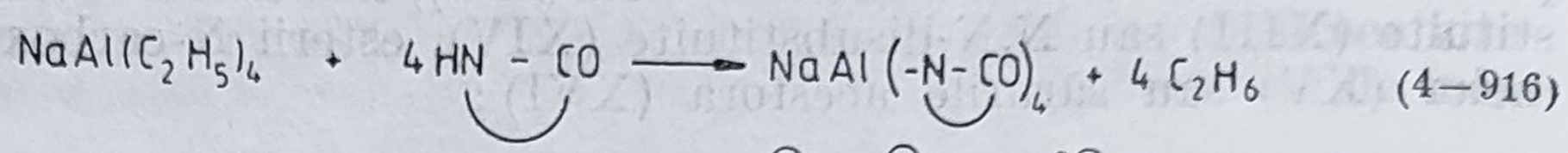
Unele combinaţii au dublu rol, de iniţiator şi, simultan, de activator. Astfel, sărurile de sodiu ale β-oxoamidelor N-2-disubstituite (XVII) conduc, la temperaturi ridicate, în prezenţa lactamelor, la izocianaţi (cu rol de activator) şi lactamă sodată (iniţiator) [1233] :



(4—915)

O atenție mărită s-a acordat inițierii poliadiției bazelor complexe (compuși ai aluminiului de genul $NaAlR_4$ sau $NaH_2Al(OR)_2$ [1234—1240].

Deși inițiatorii derivați din aceste baze sînt mai puțin eficienți decît sărurile de sodiu ale lactamelor, avantajul tehnic constă în solubilitatea lor în hidrocarburi. Astfel, $NaAlH_2(CH_3OCH_2—CH_2O)_2$ formează soluții concentrate în benzen sau toluen ($\sim 70\%$), care sînt de preferat hidrurilor insolubile (solide, de ex. NaH) în practica industrială. Aceste tipuri de inițiatori formează în reacție cu lactamele săruri complexe (Cr sau Ti poate fi utilizat în locul Al) a căror eficiență ulterioară este determinată de disocierea lor în anioni lactamă:

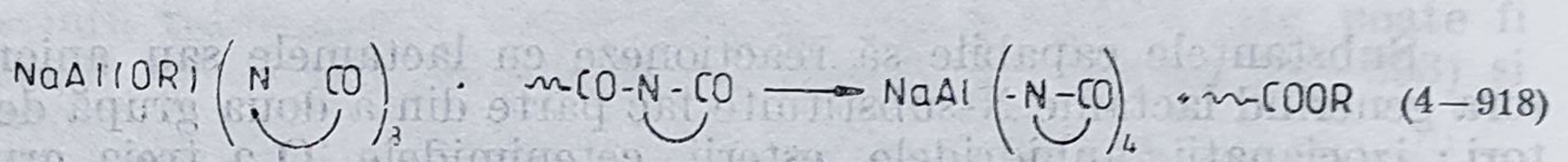


(4—916)

(4—917)

Lactamații de Al (sau Cr) acționează drept inițiatori numai la $t > 200°C$ ($t > 240°$ pentru Cr) și din acest motiv se utilizează complecși bimetalici cu Na, de ex. $NaAlH_4$.

Activitatea complecșilor metalici poate fi controlată prin modificarea liganzilor. De exemplu, alcoolații descresc capacitatea de inițiere deoarece ionii alcoxid dezactivează centrele de creștere ale acil-lactamei:



(4—918)

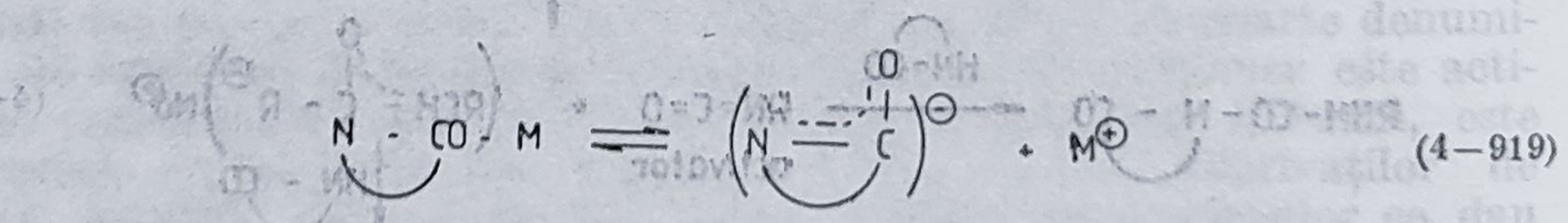
astfel încît poliadiția lactamelor inițiată cu alcoolați decurge mult mai lent decît cea în care se utilizează derivați alchilici (tabela 128).

Tabela 128

Poliadiția anionică a caprolactamei inițiată de derivați organometalici cu aluminiu [1184]

Inițiator	Temperatură (°C)	Timp (min)	Conversie (%)
$NaAlEt_4$	202	20	86
$NaAlH_2(OR)_2$	200	30	10

În primele momente ale poliadiției concentrația anionilor de lactamă este determinată de disociația sării de lactamă:



(4—919)

Gradul de disociere depinde de natura lactamei respectiv a ionului ($M^{\oplus}$) și de regulă (de exemplu în cazul caprolactamei) crește o dată cu caracterul electropozitiv al acestuia (tabela 129). Pentru poliadiția pirolidonei,

capacitatea de inițiere urmărește de asemenea ordinea electropozitivității metalelor alcaline, $Li^{\oplus} < Na^{\oplus} < K^{\oplus} < R_4N^{\oplus}$, cationii de tatraalchilamoniu fiind chiar mai reactivi decît ionii metalici (tabela 130).

Tabela 129

Disociația în caprolactamă drept solvent a sărurilor de sodiu și de potasiu ale caprolactamei [1205]

Temp. (°C)	Constanta de disociere, K (mol/kg)	
	Sarea de Na[a] K_{NaL}	Sarea de K[b] K_{KL}
110,4	—	0,018
120,5	0,0005	0,036
130,8	0,0021	0,130
141,0	0,0290	—
151,2	0,1000	0,470

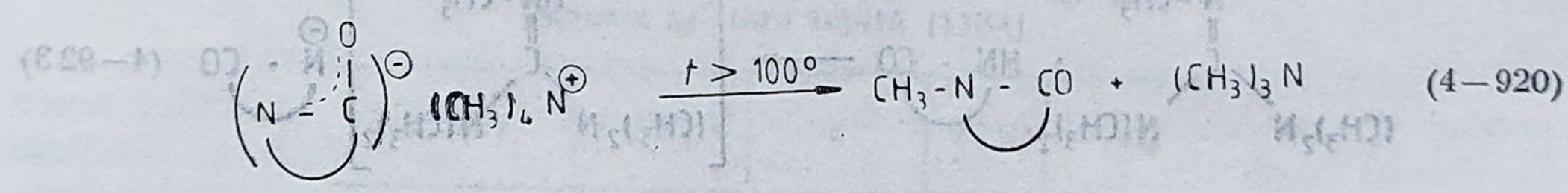
a) $K_{NaL} = 1,2 \times 10^{30} \exp(-60\,300/RT)$ mol/kg.
b) $K_{KL} = 1,1 \times 10^{21} \exp(-40\,600/RT)$ mol/kg

Tabela 130

Poliadiția anionică a pirolidonei în prezența a 1 mol % N-acil-pirolidonă și 1 mol % pirolidonat la 30°C timp de 24 h [1241]

Cation	$Li^{\oplus}$	$Na^{\oplus}$	$K^{\oplus}$	$(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}$	$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}(C_6H_5)$
Conv. (%)	35	48	46	52	65
$[\eta]$	0,76	0,95	1,08	1,60	0,25

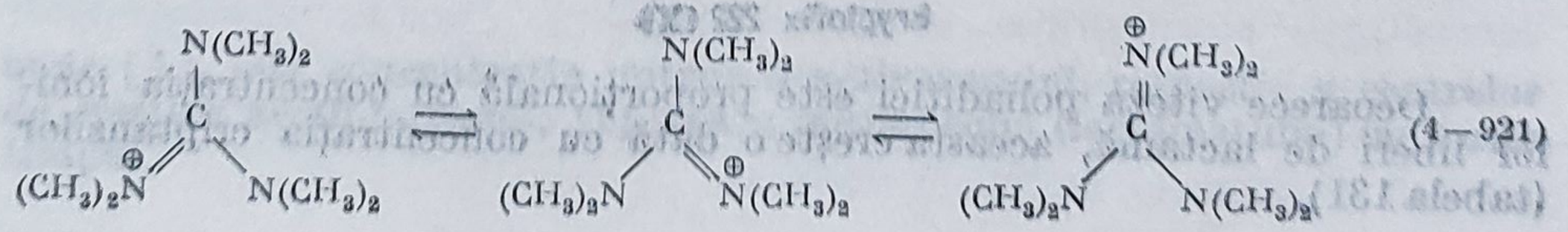
Sărurile cuaternare de amoniu ale lactamelor sînt instabile la temperaturi ridicate și se descompun în produse inactive pentru amorsarea poliadiției [1242] :



(4—920)

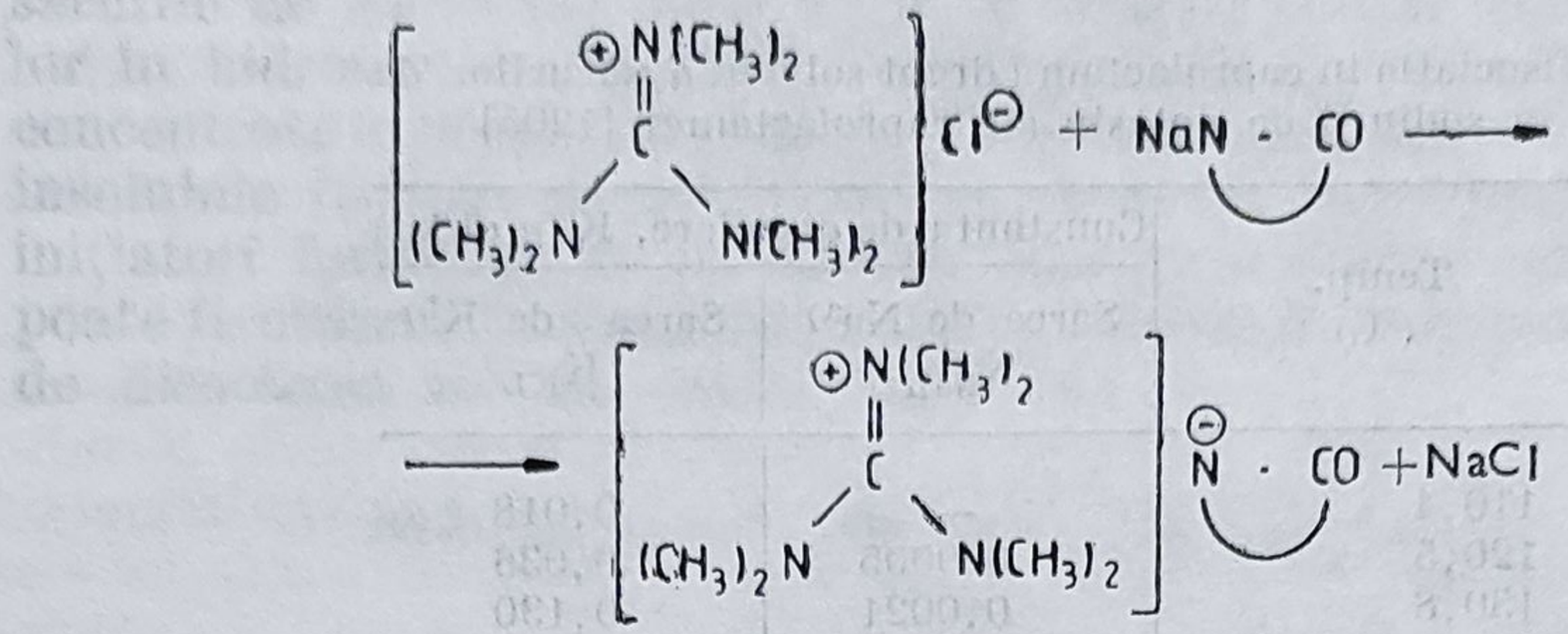
O asemenea instabilitate poate fi exploatată în tehnologia sintezei poliamidelor provenite din lactame cu 5 atomi în ciclu care se descompun cu ușurință în stare topită sub acțiunea bazelor tari : dacă se utilizează lactamați ai sărurilor cuaternare de amoniu aceștia se descompun înainte ca polimerul să ajungă la temperatura de topire, astfel încît poliamida poate fi filată din topitură.

Cînd ese necesară o temperatură de descompunere mai ridicată, se pot utiliza cationii de guanidiniu, a căror rezonanță stabilizează molecula :



(4—921)

Adiţia clorurii de hexametilguanidiniu determină astfel creşterea vitezei de reacţie a caprolactamei (fig. 115) deoarece lactamatul de hexaguanidiniu, format prin reacţia cu lactamatul de sodiu, prezintă capacitate mai mare de disociere decît acesta din urmă [1184, 1243]:



(4—922)

Pentaalchilguanidina este o bază ($pK_a = 13{,}8$) chiar mai puternică decît moleculele neutre de lactamă, pe care le deprotonează formînd prin

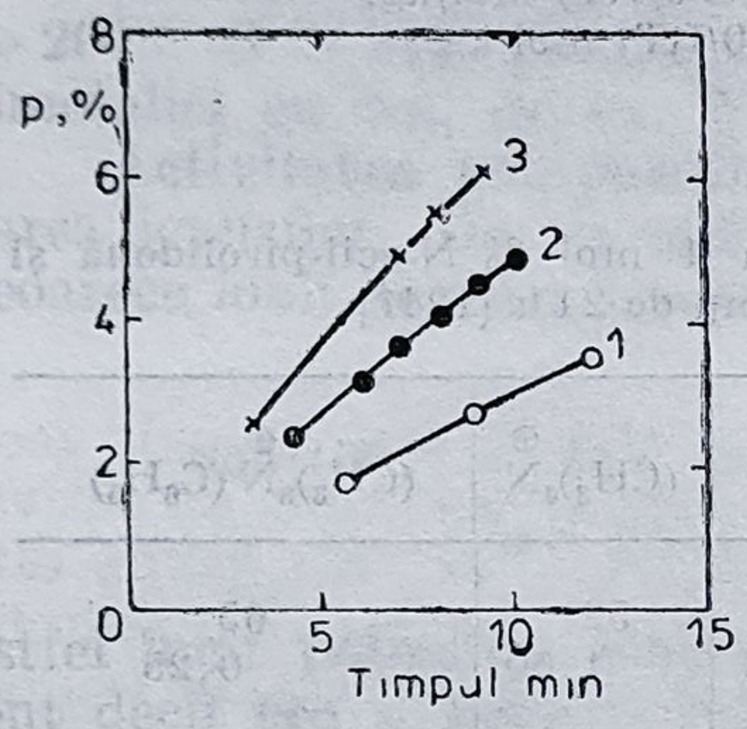
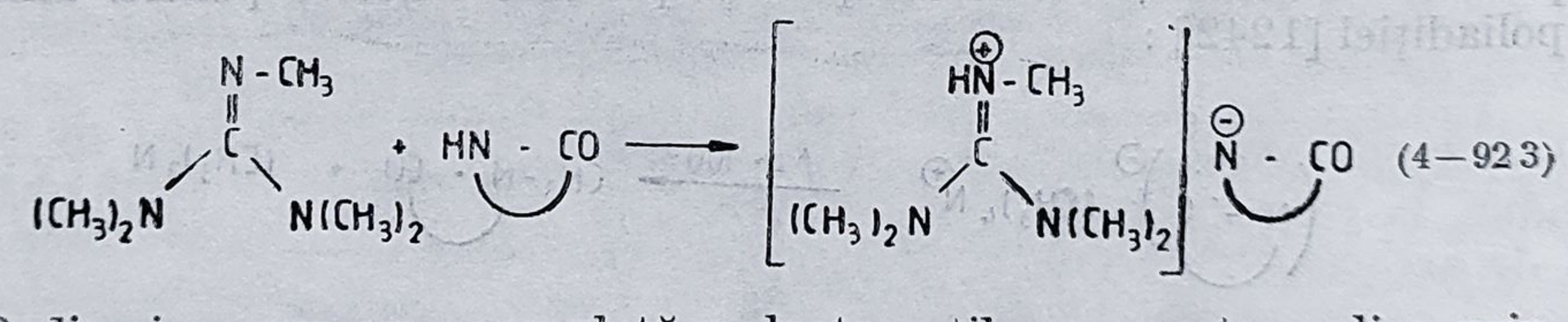


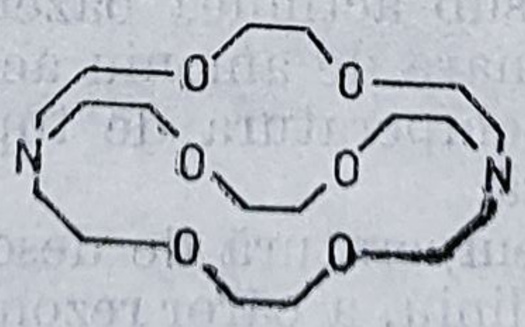
Fig. 115. — Efectul concentraţiei clorurii de hexametilenguanidiniu asupra poliadiţiei anionice a caprolactamei iniţiată la 100°C de sistemul caprolactamat de sodiu (0,2 moli %) + N-benzoil caprolactamă (0,2 moli %) [1184].
1. 0,00 moli %
2. 0,13 moli %
3. 0,21 moli %

reacţie directă numai anioni de lactamă, fără apariţia în sistem a unor produse secundare:



(4—923)

O disociere aproape completă a lactamaţilor se poate realiza prin captarea cationilor [1244] utilizînd de exemplu agenţi de complexare de genul criptanzilor:



kryptofix 222 (K)

Deoarece viteza poliadiţiei este proporţională cu concentraţia ionilor liberi de lactamă, aceasta creşte o dată cu concentraţia criptanzilor (tabela 131).

Tabela 131

Poliadiţia anionică a lactamelor în prezenţa agenţilor de complexare (X) a cationilor [1184]

Lactama L	Temp. (°C)	[LNa] mol/kg	[N—AL] mol/kg	[X] mol/kg	Timp (min)	Conv. (%)	k_p $mol^{-1} \cdot kg^{-2} \cdot min^{-1}$
Pirolidonă	30	0,050	0,050	0,0	10	14,0	6,50
Pirolidonă	30	0,065	0,065	0,065	10	29,0	3,50
Piperidonă	45	0,191	0,191	0,0	120	3,0	0,19
Piperidonă	45	0,180	0,180	0,162	5	11,5	0,33

LNa = lactamat de sodiu :
N—AL = N-acetil lactamă.

Atît pirolidona cît şi piperidona sînt lactame netensionate cu grupa amidică în configuraţie „cis". Capacitatea de poliadiţie a acestora, oglindită de conversie şi constanta de viteză (tabela 131), este însă foarte diferită. Sekiguki şi col. [1184, 1244] au remarcat că pirolidonatul de potasiu disociază circa 40% în pirolidonă la 30°C, în timp ce piperidonatul de potasiu la temperatură chiar mai mare, 45°C, nu disociază decît 1,6% în piperidonă. Gradul mult mai avansat de disociere în primul caz se explică prin aciditatea mai mare a pirolidonei şi constanta dielectrică mai ridicată a acestui monomer (tabela 132). Adiţia agentului criptand X determină creşterea gradului de disociere a ambilor lactamaţi pînă la valoarea de 100 % pentru un raport echimolecular X/L (fig. 116). În acelaşi timp, viteza de poliadiţie a piperidonei creşte mai rapid decît cea a pirolidonei deoarece ligandul X ridică numai de 2,5 ori concentraţia anionilor lactamă în cazul pirolidonei şi de circa 60 de ori în cel al piperidonei (tabela 131).

Tabela 132

Aciditatea pK_a, constanta dielectrică ε şi constanta de disociere a lactamatului de potasiu K_d, pentru lactama în stare topită [1184]

Lactama	pK_2	ε	T(°C)	K_d
Pirolidona	30,7	27,4	31	0,16
Piperidona	33,0	17,2	42	0,00026

Considerînd lactamatul complet disociat şi neglijînd procesele secundare, reacţia de propagare (4—833) va decurge conform relaţiei :

$$\log \frac{[L]_0}{[L]} = k_p [A]_0 [I]_0 [L] t, \qquad (4-924)$$

unde $[A]_0$ este concentraţia iniţială a activatorului, respectiv a centrelor de creştere acetil-lactamă, $[I]_0$ cea a iniţiatorului (lactamatului) iar t este timpul.

Adiția centrelor active (grupe acil-lactamă) mărește în unele cazuri conductivitatea amestecului de poliadiție (curba 2, fig. 116 B), efectul

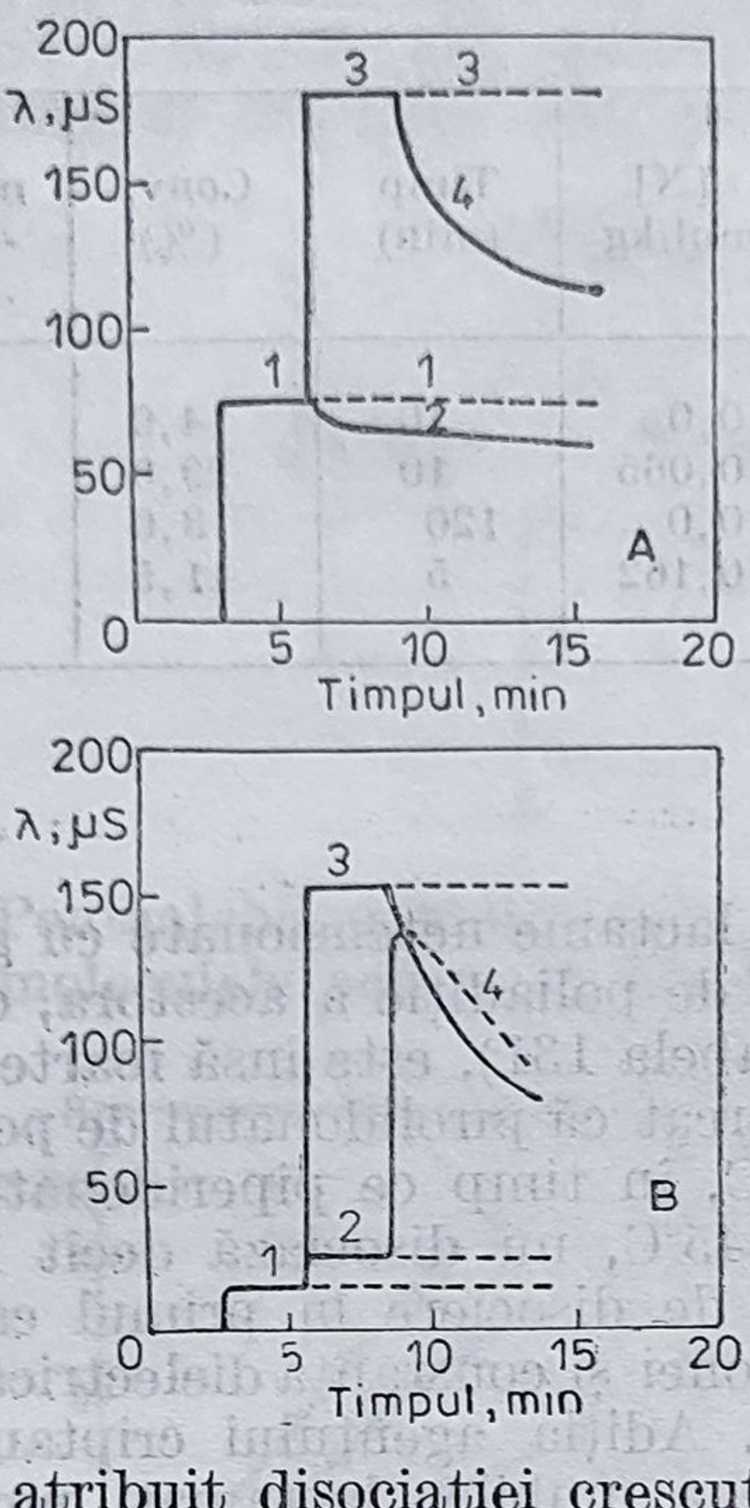
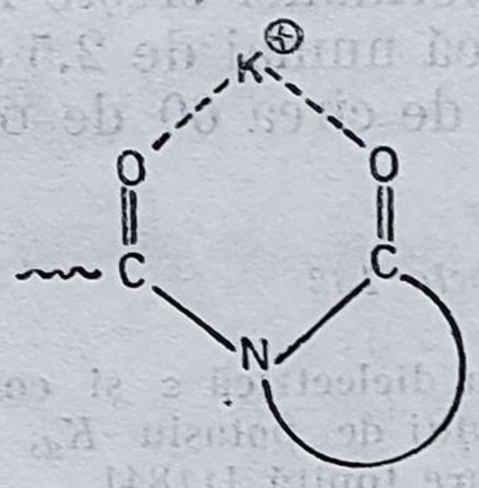


Fig. 116. — Variația conductanței în timpul poliadiției anionice a lactamelor [1184]:
1. lactamat de potasiu
2. adiție N-acetil lactamă
3. adiție de Kriptofix 222
4. adiție de N-acetil lactamă la amestecul de mai sus
A. pirolidona
B. piperidona.

fiind atribuit disociației crescute a lactamatului prin complexarea cationului de către gruparea acil-lactamă:



XVIII

Coordinarea cationului, pe lîngă faptul că determină ridicarea concentrației anionilor lactamă, mărește și susceptibilitatea centrului activ la atacul nucleofil al acestora și, implicit, viteza de poliadiție. Grupele acil-lactamă sînt totuși liganzi slabi și nu cresc concentrația anionilor decît în cazul lactamaților cu constante de disociere coborîte. Astfel, adiția de acil-lactamă la pirolidonatul de potasiu nu mai are drept consecință mărirea conductibilității amestecului rezultat (curba 2, fig. 116 A).

O serie întreagă de reacții secundare poliadiției consumă în egală măsură anionii de lactamă și centrele active. Conținutul de acil-lactamă și grupe imidice în produsul de reacție este întotdeauna inferior celui de la începutul procesului. Deși viteza inițială de încatenare crește o dată cu concentrația activatorului, echilibrul monomer $\rightleftarrows$ polimer se atinge mult mai repede pentru rapoarte mici activator : inițiator (fig. 117). Aceasta indică faptul că anionii de monomer dispar în unele reacții rapide ce implică și centrele active de creștere.

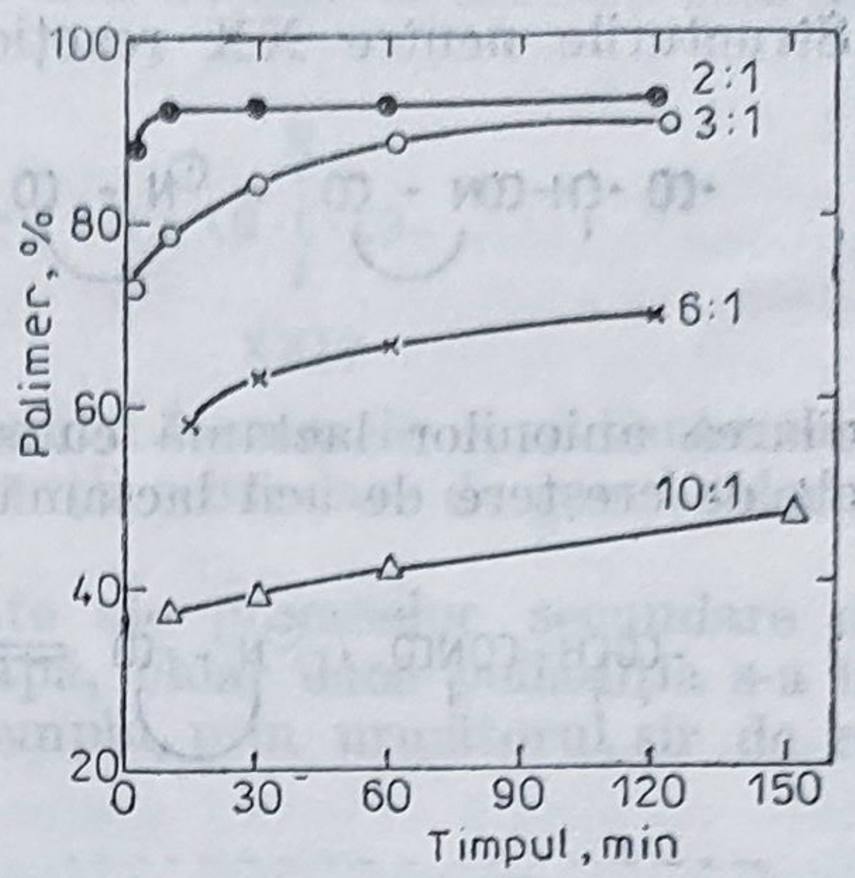
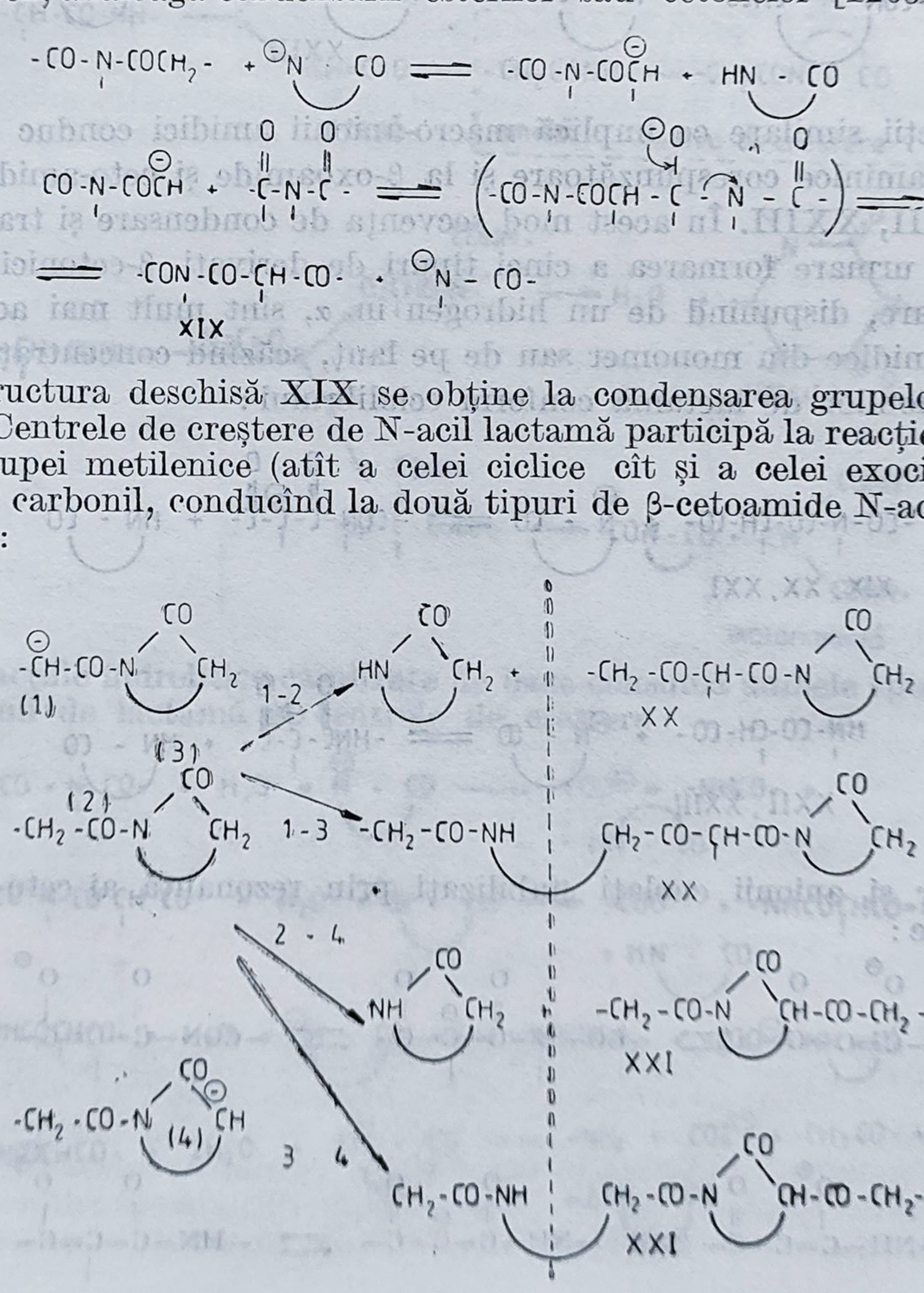


Fig. 117. — Poliadiția anionică a caprolactamei la 210°C, diferite rapoarte activator : inițiator și concentrație constantă de inițiator (sodiu-caprolactamă, 0,0437 mol/kg). Concentrația butiril-caprolactamei (activator), în mol/kg. [1203].

În prezența bazelor tari, de ex. anionii lactamă, grupele imidice ce conțin cel puțin un atom de hidrogen situat în α participă la o condensare tip Claisen, analoagă condensării esterilor sau cetonelor [1205] :



(4—925)

(4—926)

Structura deschisă **XIX** se obține la condensarea grupelor diacilaminice. Centrele de creștere de N-acil lactamă participă la reacție cu implicarea grupei metilenice (atît a celei ciclice cît și a celei exociclice) și a grupelor carbonil, conducînd la două tipuri de β-cetoamide N-acilate, **XX** și **XXI** :

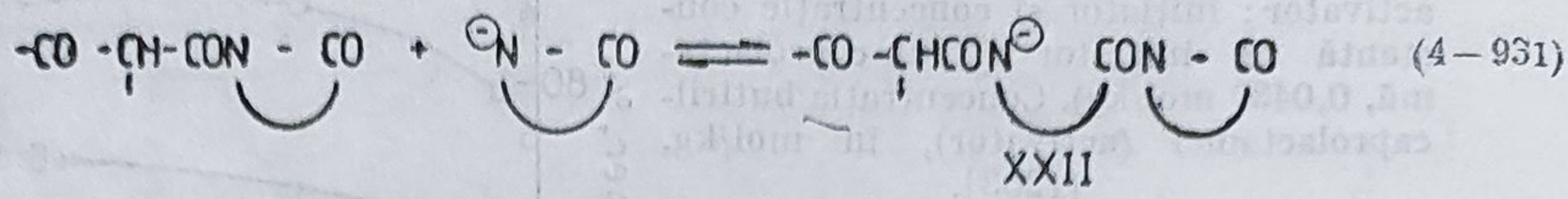
(4—927)

(4—928)

(4—929)

(4—930)

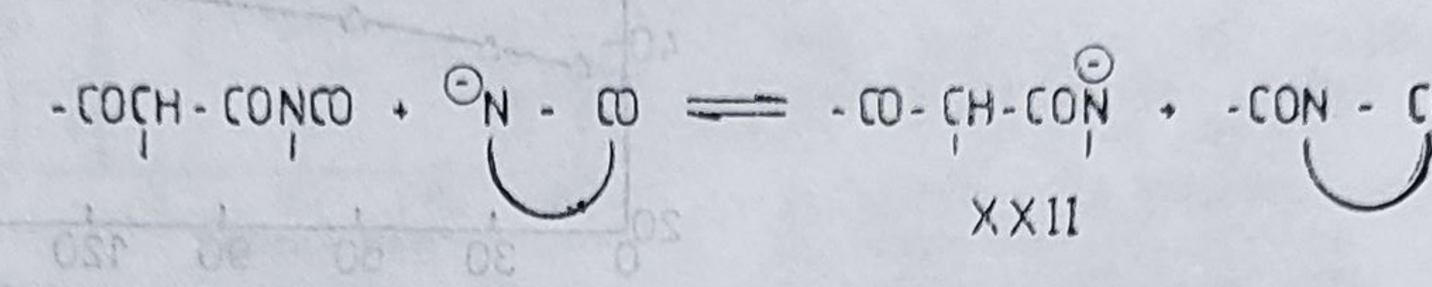
Structurile neutre XX reacţionează cu centre active:



(4—931)

XXII

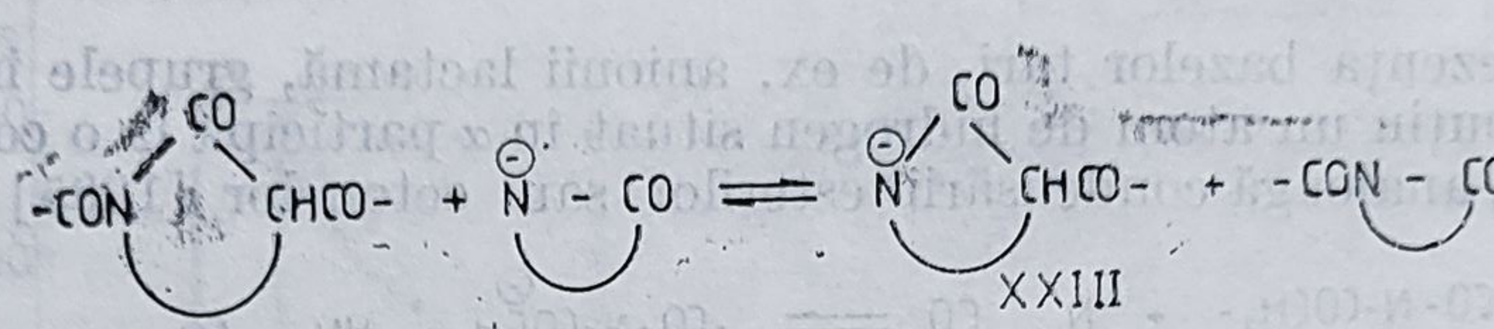
iar acilarea anionilor lactamă cu structurile XIX şi XXI regenerează centrele de creştere de acil lactamă:



(4—932)

XXII

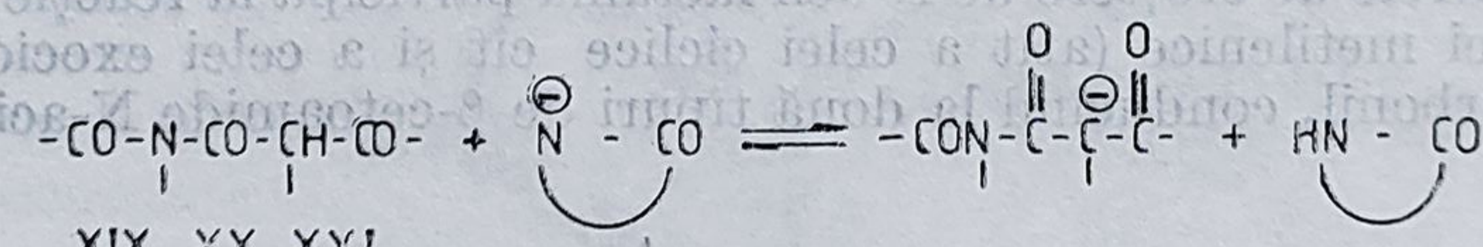
şi



(4—933)

XXIII

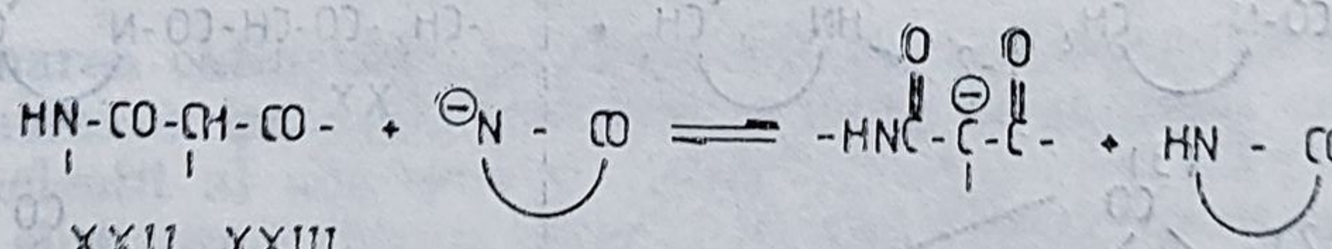
Reacţii similare ce implică macro-anionii amidici conduc la structuri diacilaminice corespunzătoare şi la β-oxoamide şi ceto-amide substituite, XXII, XXIII. În acest mod secvenţa de condensare şi transacilare are drept urmare formarea a cinci tipuri de derivaţi β-cetonici, XIX—XXIII, care, dispunînd de un hidrogen în α, sînt mult mai acizi decît grupele amidice din monomer sau de pe lanţ, scăzînd concentraţia în sistem a anionilor de lactamă conform echilibrului:



(4—934)

XIX, XX, XXI

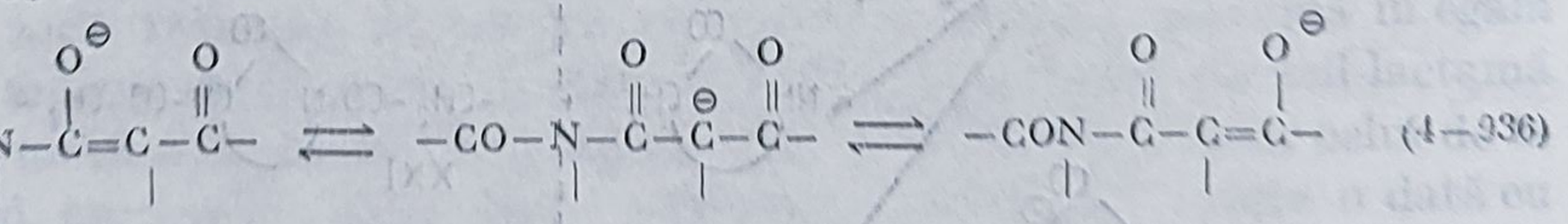
sau



(4—935)

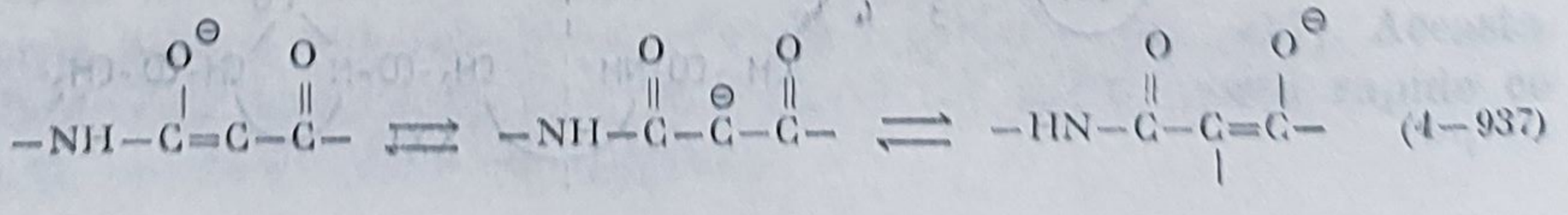
XXII, XXIII

cînd apar şi anionii enolaţi stabilizaţi prin rezonanţă ai ceto-amidelor substituite:



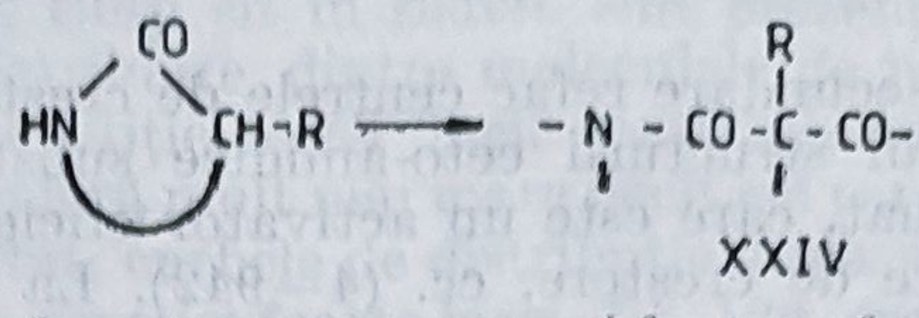
(4—936)

sau



(4—937)

Lactamele monosubstituite în α dau naştere la derivaţi ceto-amidici disubstituiţi în această poziţie (α, α):

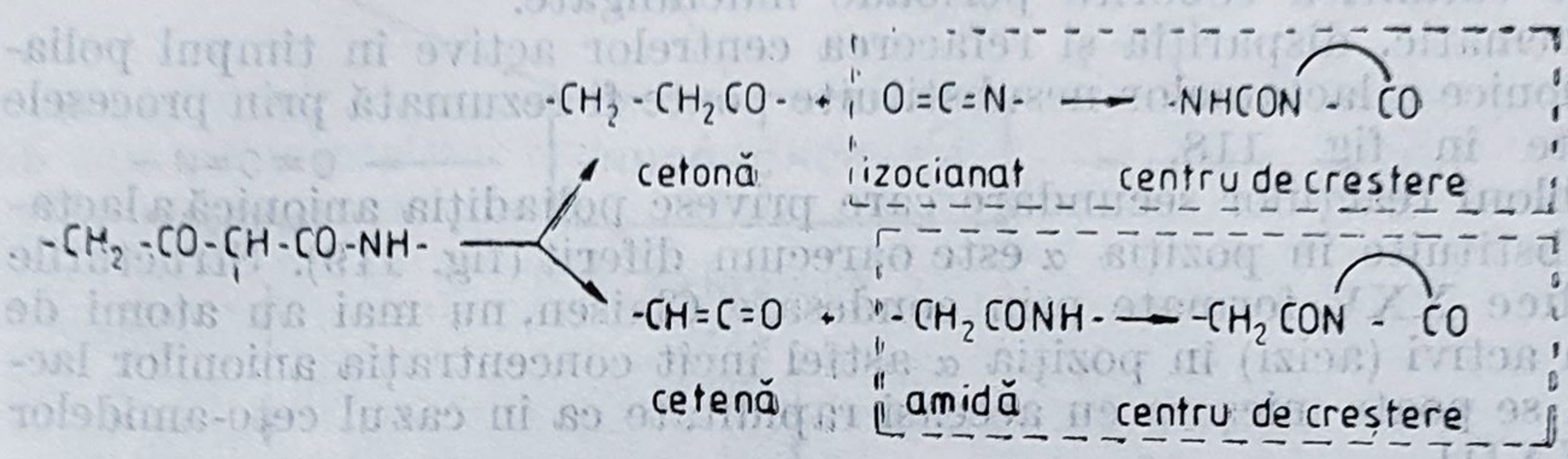


(4—938)

XXIV

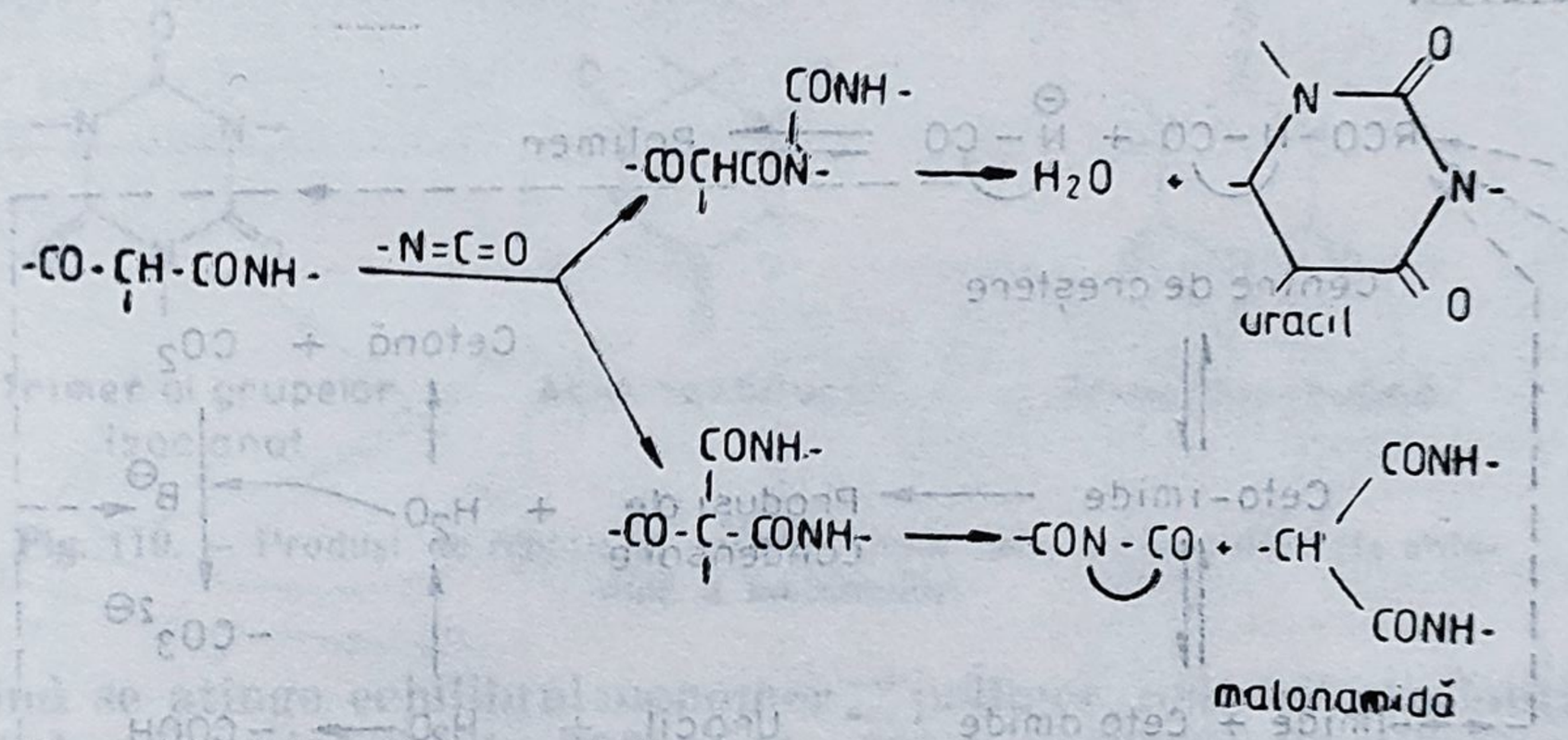
Prin urmare, e de aşteptat ca numai lactamele α, α-disubstituite să se încateneze printr-un proces fără reacţii secundare de genul celor amintite mai sus.

Una din consecinţele importante ale proceselor secundare derivă din faptul că în sistem se formează apă, chiar dacă poliadiţia s-a iniţiat în condiţii anhidre înaintate, de exemplu, prin următorul şir de reacţii concurente:



(4—939)

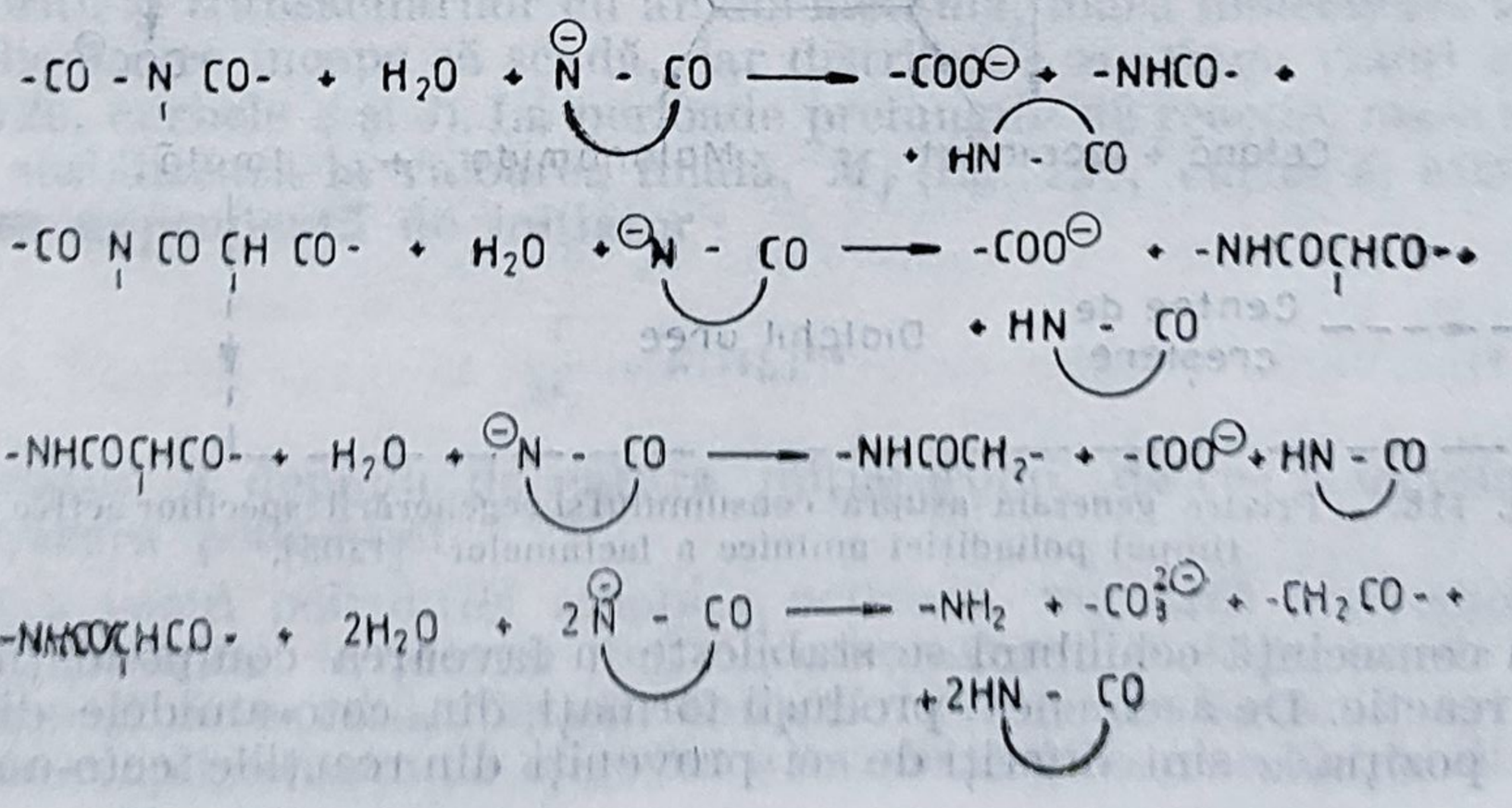
(4—940)



(4—941)

(4—942)

Reacţiile hidrolitice catalizate de baze consumă ambele specii active, i.e. anionii de lactamă şi centrele de creştere:



(4—943)

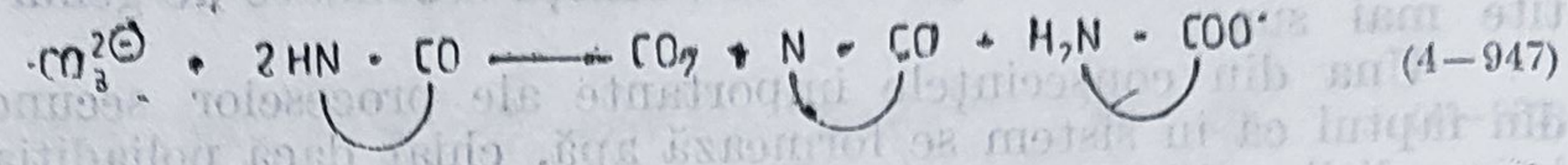
(4—944)

(4—945)

(4—946)

Structurile și grupele implicate în ec. (4—925) — (4—946) au fost identificate atît în reacții model cît și în produșii de poliadiție a lactamelor [1205].

Unele procese secundare refac centrele de creștere, de exemplu descompunerea anionului structurii ceto-amidice substituite într-un anion de lactamă și izocianat, care este un activator eficient, ec. (4—915), sau care generează centre de creștere, ec. (4—942). La temperaturi ridicate anionii de lactamă sînt generați de asemenea din carbonați:



(4—947)

astfel încît speciile active nu dispar complet, în sistem menținîndu-se o activitate catalitică coborîtă perioade îndelungate.

Schematic, dispariția și refacerea centrelor active în timpul poliadiției anionice a lactamelor nesubstituite poate fi rezumată prin procesele prezentate în fig. 118.

Tabloul reacțiilor secundare care privesc poliadiția anionică a lactamelor substituite în poziția α este oarecum diferit (fig. 119). Structurile ceto-imidice XXV, formate prin condesare Claisen, nu mai au atomi de hidrogen activi (acizi) în poziția α astfel încît concentrația anionilor lactamă nu se poate micșora cu aceeași rapiditate ca în cazul ceto-amidelor XIX—XXIII.

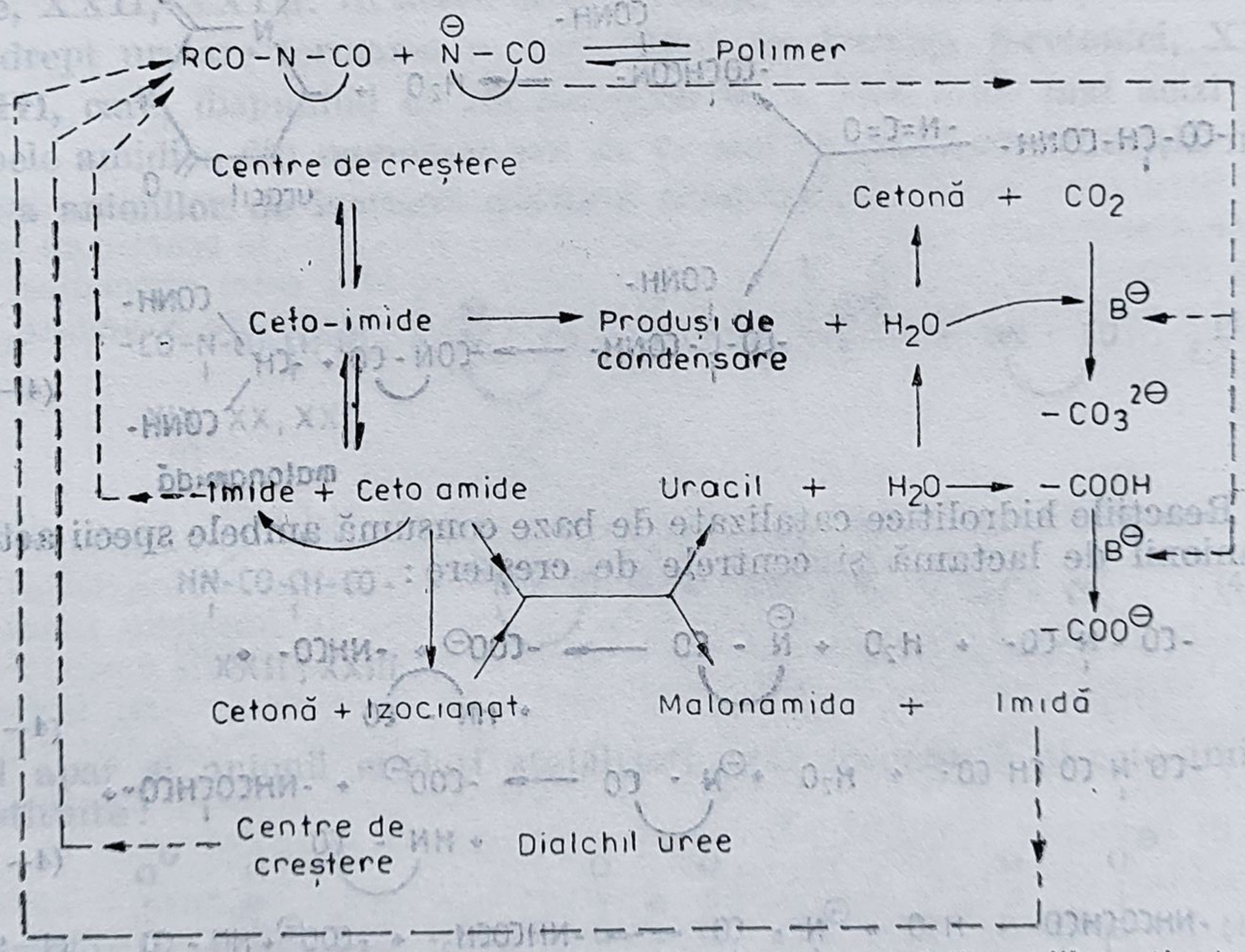


Fig. 118. — Privire generală asupra consumului și regenerării speciilor active în timpul poliadiției aminice a lactamelor [1205].

În consecință echilibrul se stabilește în favoarea componenților inițiali de reacție. De asemenea, produșii formați din ceto-amidele disubstituite în poziția α sînt diferiți de cei proveniți din reacțiile ceto-amidelor

monosubstituite, ec. (4—938) — (4—942). La poliadiția anionică neactivată a caprolactamei numărul centrelor de încatenare (deci și cel al macromoleculelor) crește atît timp cît în sistem sînt prezenți anionii monomerului. Reacțiile de redistribuire dintre moleculele de polimer nu sînt mai rapide decît cele de poliadiție astfel încît centrii de creștere formați inițial ating o masă moleculară mult mai mare decît cei care apar pe parcursul poliadiției. Drept rezultat, curbele de distribuție a maselor moleculare sînt în primele momente ale reacției foarte largi (fig. 120, curba *1*) iar lungimile lanțurilor continuă să crească.

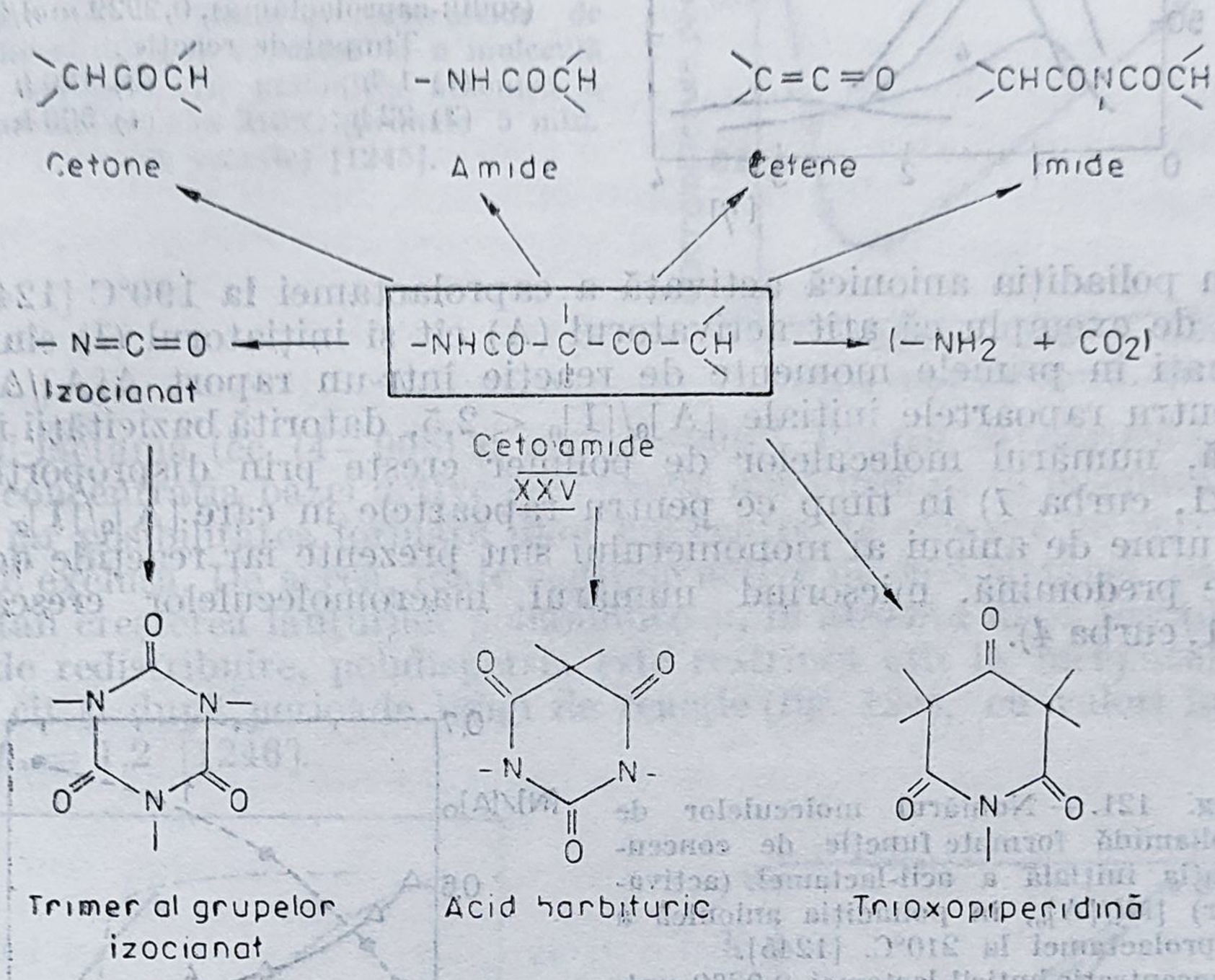


Fig. 119. — Produși de reacție ai ceto-amidelor formate la poliadiția anionică a lactamelor.

Cînd se atinge echilibrul monomer $\rightleftarrows$ polimer, redistribuția lanțurilor datorită depolimerizării ((4—905) și (4—909)), respectiv reacțiile de transacilare polimer-polimer, ((4—909), (4—910) și (4—913)) devin importante, încît, datorită și transacilărilor cu anioni lactamă, masa moleculară a lanțurilor poliamidice începe să scadă, iar distribuția sa atinge valori statistice (fig. 120, curbele *2* și *3*). La perioade prelungite de reacție, masa moleculară se stabilizează la valoarea finală, M_f (fig. 120, curba *4*) aflată în următoarea dependență de inițiator :

$$\frac{1}{M_f} = K([1]_0)^{0,5} \qquad (4-948)$$

unde constanta K depinde de natura inițiatorului, de cea a lactamei și de temperatura poliadiției.

Pentru cazul poliadiției anionice activate, numărul macromoleculelor este determinat în primul rînd de concentrația moleculelor de activator adăugate sistemului, dar atît timp cît anionii de lactamă sînt prezenți, centre suplimentare de creștere se formează prin reacțiile de dispro-

porţionare (4—902) şi (4—906)—(4—908). În acelaşi timp, procesele secundare devin tot mai importante, astfel încît numărul moleculelor de poliamidă nu este egal cu cel al centrelor de creştere adăugate sau formate.

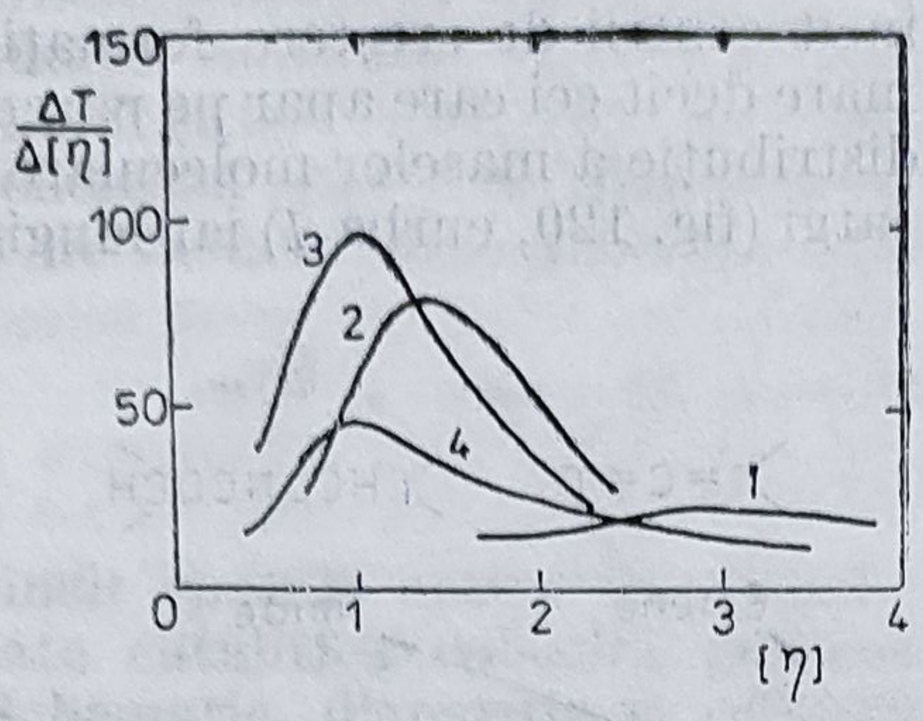


Fig. 120. — Distribuţia maselor moleculare ale poliamidelor obţinute prin poliadiţia anionică a caprolactamei la 246°C [1205]. Concentraţia de iniţiator (sodiu-caprolactamă), 0,2929 mol/kg.
Timpul de reacţie:
(1) 1 h; (3) 120 h
(2) 22 h; (4) 500 h

În poliadiţia anionică activată a caprolactamei la 190°C [1245] s-a stabilit de exemplu că atît activatorul (A) cît şi iniţiatorul (I) sînt deja consumaţi în primele momente de reacţie într-un raport $\Delta[A]/\Delta[I] = 2{,}5$. Pentru rapoartele iniţiale $[A]_0/[I]_0 < 2{,}5$, datorită bazicităţii ionilor lactamă, numărul moleculelor de polimer creşte prin disproporţionare (fig. 121, curba *1*) în timp ce pentru rapoartele în care $[A]_0/[I]_0 > 2{,}5$ numai urme de anioni ai monomerului sînt prezente iar reacţiile de condensare predomină, micşorînd numărul macromoleculelor crescătoare (fig. 121, curba *4*).

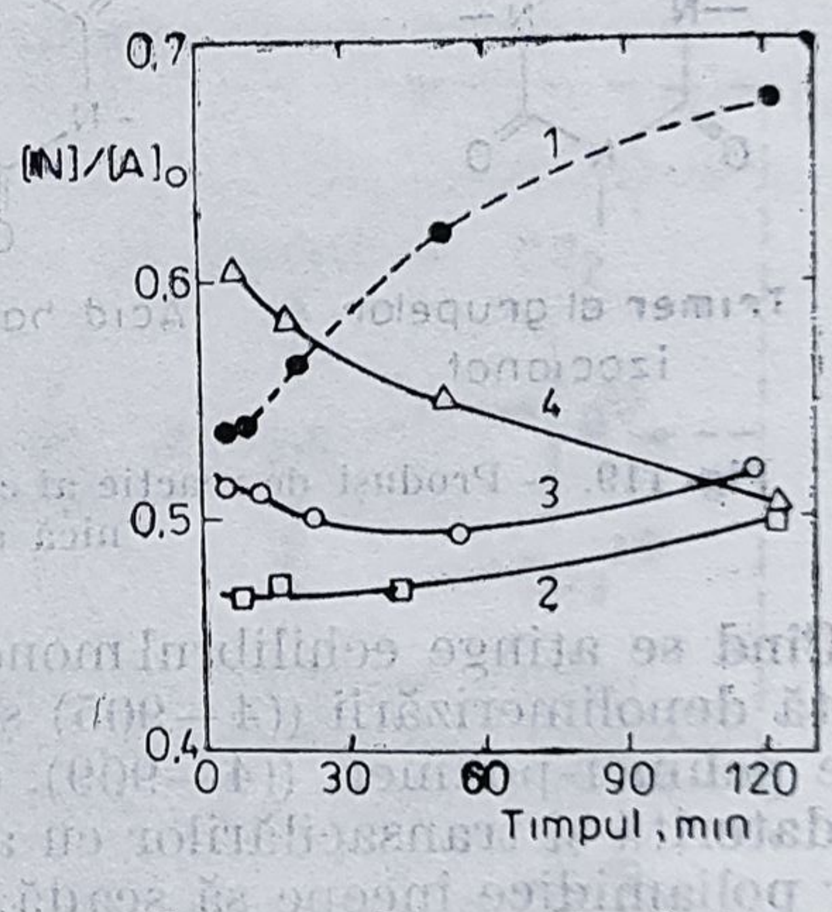


Fig. 121. — Numărul moleculelor de poliamidă formate funcţie de concentraţia iniţială a acil-lactamei (activator) $[N]/[A]_0$, în poliadiţia anionică a caprolactamei la 210°C. [1245].
Concentraţia butiril-lactamei, 0,0360 mol/kg.
Concentraţia iniţiatorului, sodiu-caprolactamă, în mol/kg:
(1) 0,0360; (2) 0,0182; (3) 0,0140; (4) 0,0120.

Deoarece viteza celor mai multe reacţii secundare este determinată în primul rînd de concentraţia anionilor de monomer şi polimer, numărul moleculelor de polimer formate pe numărul moleculelor de acil lactamă (centre de creştere) este determinat de concentraţia iniţială a lactamatului (fig. 122).

Distribuţia maselor moleculare depinde în mare măsură şi de concentraţia anionilor amidici. La poliadiţia caprolactamei, la 200°C, dacă raportul $[A]_0/[I]_0 < 2{,}5$ concentraţia anionilor de lactamă este coborîtă chiar din primele momente ale procesului cu valoarea $\Delta[I] = [A]_0/2{,}5$. Iniţiatorul rămas, $[I] = [I]_0 - [A]_0/2{,}5$ produce centre de creştere adiţionale care intră succesiv în procesul polimerizării. Ca şi în cazul poliadiţiei neactivate, numărul moleculelor de polimer creşte, coborînd valo-

rile medii ale maselor moleculare (fig. 123, curbele *1* și *2*). După perioade lungi de reacție, mase moleculare mari se obțin datorită reacțiilor secundare de ramificare, de exemplu acilarea macroanionilor amidici cu grupe

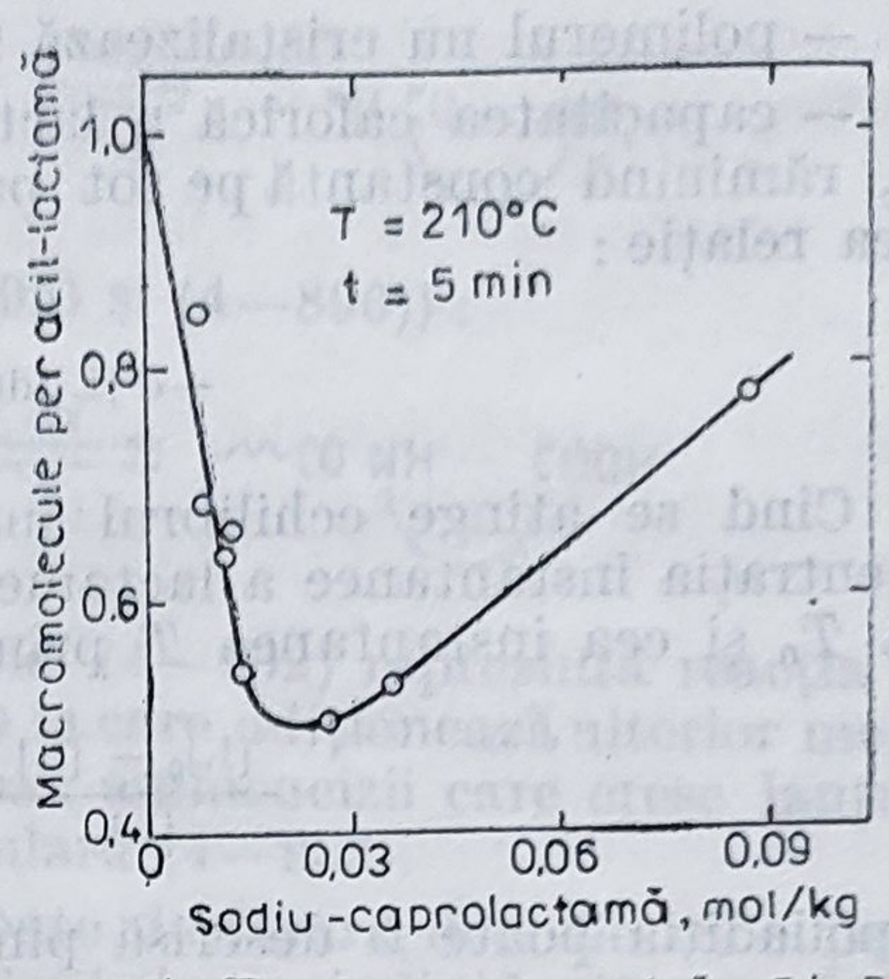


Fig. 122. — Numărul moleculelor de polimer formate raportat la o moleculă de activator în poliadiția anionică a caprolactamei la 210°C (primele 5 min. de reacție) [1245].

de acil-lactamă (ec. (4—908) și ec. (4—909)). Pentru rapoartele $[A_0]/[I]_0 \geqslant 2{,}5$ concentrația bazei active este foarte mică încă de la începutul poliadiției, iar posibilitatea formării unor noi centre de creștere pe parcurs este practic exclusă. De aceea, toate centrele active de acil-lactamă generează simultan creșterea lanțurilor poliamidice și, în absența unor reacții secundare de redistribuire, polidispersia este restrînsă atît la începutul procesului, cît și după perioade lungi de reacție (fig. 124), cu valori în jur de $M_w/M_n = 1{,}2$ [1246].

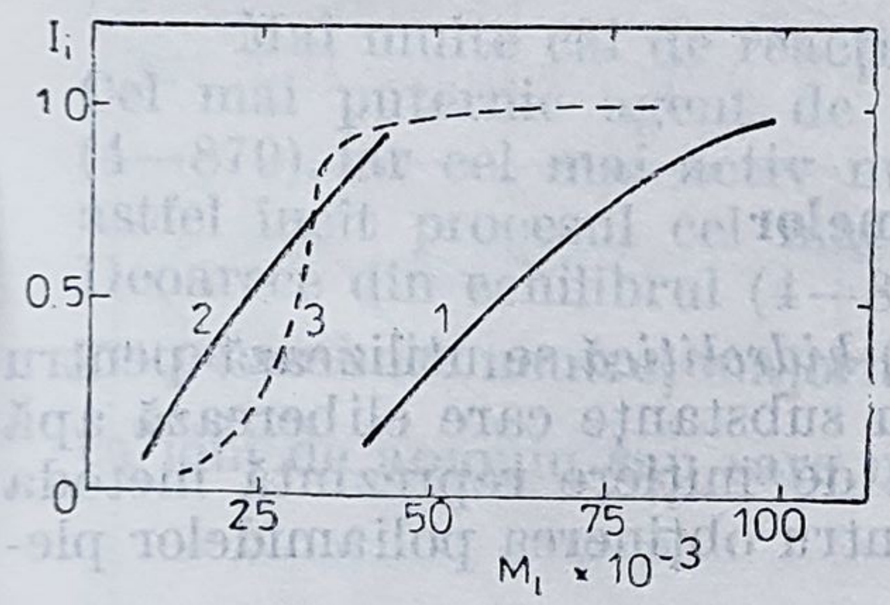


Fig. 123. — Polidispersia la poliadiția anionică a caprolactamei pentru rapoarte $[A]_0/[I]_0 < 2{,}5$ [1246].
Activator, butiril-caprolactamă, $[A]_0 = 0{,}0265$ mol/kg.
Inițiator, sodiu-caprolactamă, $[I]_0 = 0{,}0265$ mol/kg.
Temperatura, 220°. Timp: 0,5 h (1)
10 h (2)
113 h (3).

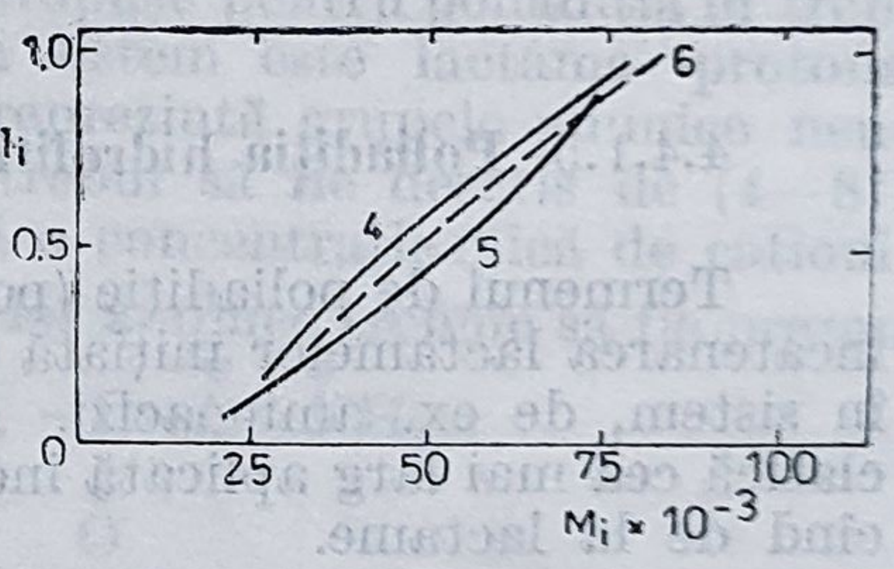


Fig. 124. — Polidispersia la poliadiția anionică a caprolactamei pentru rapoarte $[A]_0/[I]_0 > 2{,}5$ [1246]. Activator, butiril-caprolactama, $[A]_0 = 0{,}0248$ mol/kg. Inițiator, sodiu-caprolactamă $[I]_0 = 0{,}0088$ mol/kg. Temperatura, 220°.
Timp: 5 min. (4)
30 min. (5)
600 min. (6)

În unele cazuri, de exemplu, la polidiația coprolactamei cu sistemul (A)/(I) = dihidro-bis(metoxi, etoxi) aluminatul de sodiu/N-benzoil caprolactamă, concurența reacțiilor secundare este atît de mare încît curba de distribuție a maselor moleculare are un caracter bimodal [1247].

Viteza mare a reacțiilor de încatenare a lactamelor, ca și căldura coborîtă de polimerizare fac posibilă conducerea procesului de poliadiție în masă în condiții adiabatice.

Deşi abordarea cinetică este complicată datorită variaţiei coeficienţilor de reacţie şi a constantelor de echilibru cu temperatura în continuă creştere, o serie de simplificări, printre care reţinem [1248]:

— polimerul nu cristalizează în timpul procesului;

— capacitatea calorică a lactamei, c_p, nu se modifică prin încatenare, rămînînd constantă pe tot parcursul reacţiilor, fac posibilă următoarea relaţie:

$$-\mathrm{d}\,[\mathrm{L}]/\mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{c_p}{\Delta H_p} \,. \qquad (4-949)$$

Cînd se atinge echilibrul monomer⇌polimer la temperatura T_e, concentraţia instantanee a lactamei se exprimă faţă de temperatura iniţială T_0 şi cea instantanee T prin relaţia

$$\frac{[\mathrm{L}]_0 - [\mathrm{L}]}{[\mathrm{L}]_0} = \frac{T - T_0}{T_e - T_0} \qquad (4-950)$$

iar poliadiţia poate fi descrisă pînă la conversii de 60 % prin expresia [1249]:

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{T_e - T}\right) = A + \ln [\mathrm{A}]_0\ [\mathrm{I}]_0 - E/RT \qquad (4-951)$$

unde $A = 18{,}4$ iar $E = 153{,}2$ kJ/mol (36,6 kcal/mol).

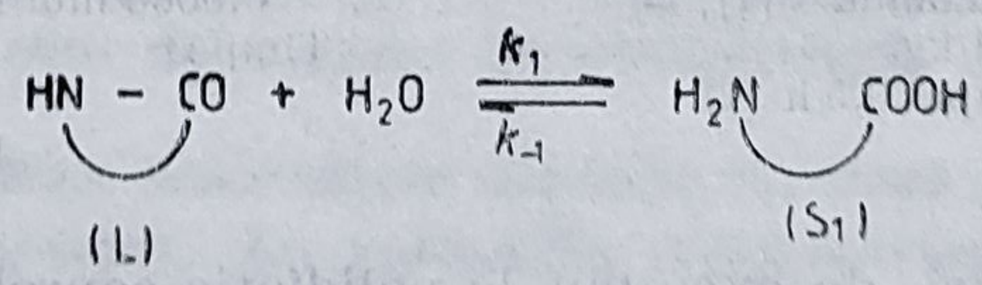
Energia de activare estimată din timpii de înjumătăţire a poliadiţiei, i.e. $t_{0.5}$ pentru care $T = 0{,}5\,(T_e - T_0)$, este însă mult mai mică (70, 3 kJ/mol), fiind apropiată de cea calculată din măsurători izoterme (73, 3 kJ/mol) [1205].

4.4.1.5. Poliadiţia hidrolitică a lactamelor

Termenul de poliadiţie (polimerizare) *hidrolitică* se utilizează pentru încatenarea lactamelor iniţiată de apă sau substanţe care eliberează apă în sistem, de ex. aminoacizi. Acest mod de iniţiere reprezintă metoda clasică cea mai larg aplicată industrial pentru obţinerea poliamidelor plecînd de la lactame.

Poliadiţia lactamelor iniţiată de apă este caracterizată prin următoarele trei reacţii principale de echilibru:

I — deschiderea hidrolitică a heterociclului:

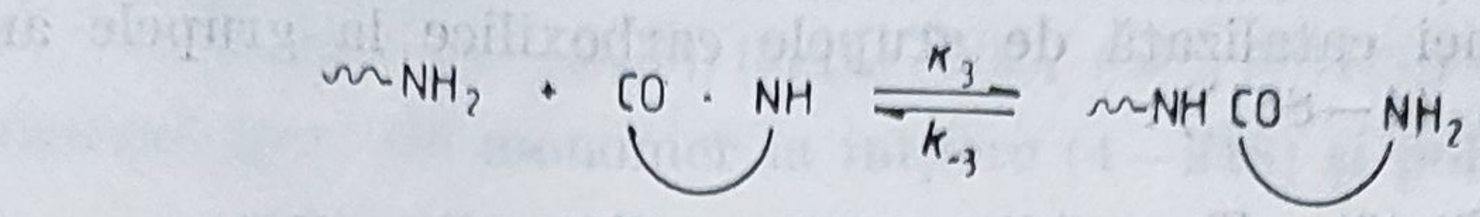


(4—952)

II — formarea grupelor amidice de pe lanţurile lineare prin condensarea grupelor aminice cu cele carboxilice:

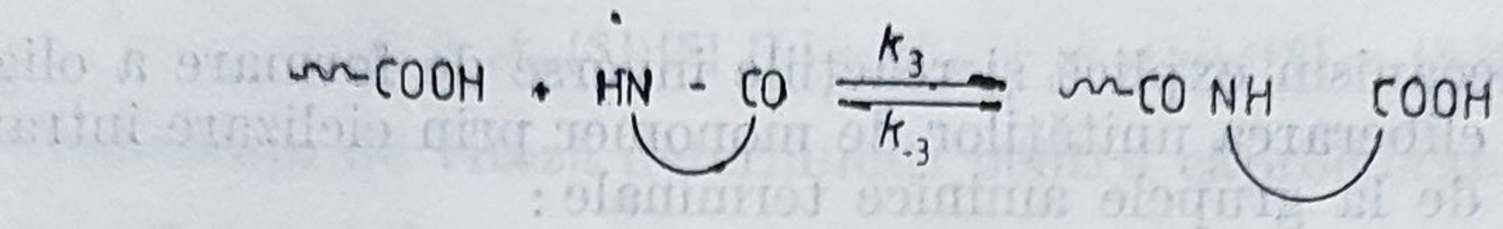
(4—953)

III — adiția treptată a moleculelor de lactamă fie la grupele aminice :



(4—954)

fie la cele carboxilice (vezi și (4—895) și (4—896)) :



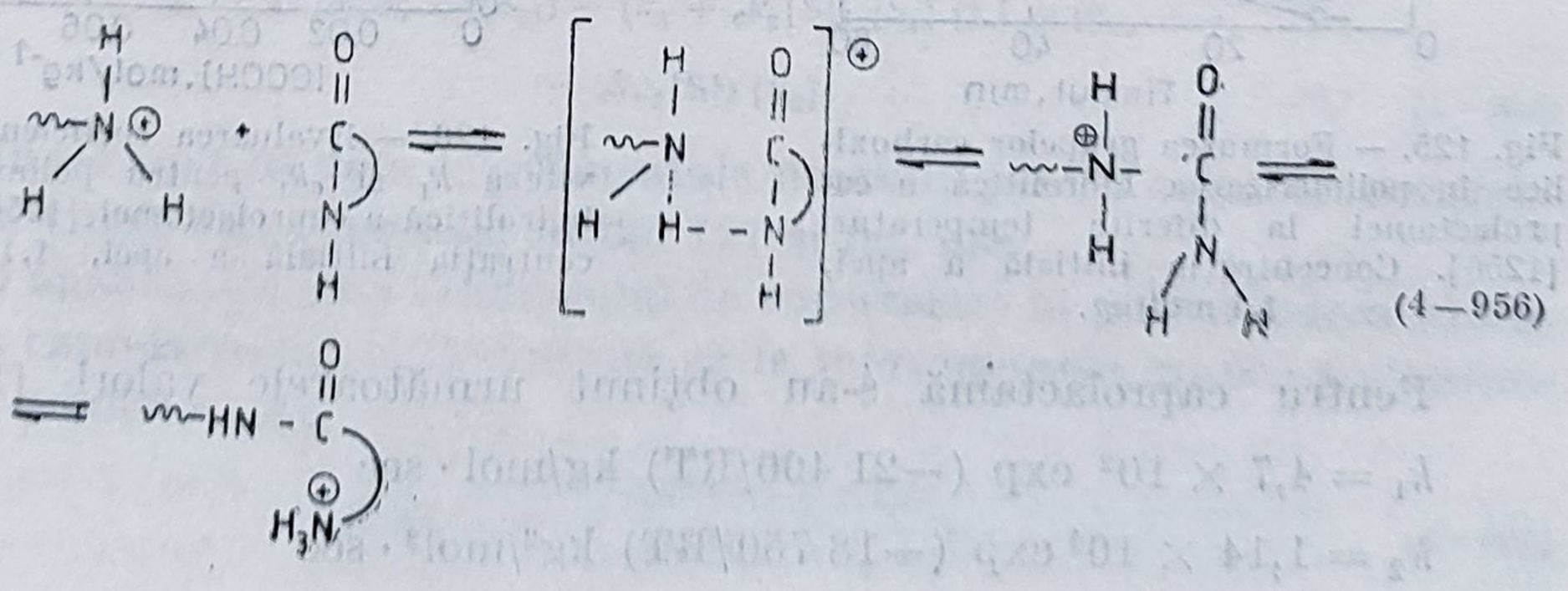
(4—955)

Procesul de hidroliză a lactamei (4—952) reprezintă reacția de inițiere cînd se formează grupele finale la care adiționează ulterior moleculele de monomer ((4—954) și (4—955)) sau aminoacizii care cresc lanțurile de poliamidă prin condensare bimoleculară (4—953).

Încatenarea (propagarea) se poate desfășura deci fie ca o poliadiție în trepte, fie ca o policondensare. Contribuția individuală a acestor procese la consumul de monomer depinde de natura lactamei și condițiile de reacție. La obținerea poliamidelor din ε-caprolactamă, de exemplu, fracția majoră de monomer se încatenează prin poliadiție repetată, ((4—954) și (4—955)), cîteva procente doar din cantitatea inițială de monomer fiind inserate prin condesare bimoleculară (4—953) [1250—1254]. Heikens [1255] a evidențiat că la această lactamă, adiția monomerului se produce preferențial (dacă nu în exclusivitate) la grupa terminală aminică a lanțului (4—954), procesul fiind catalizat de grupele finale carboxilice.

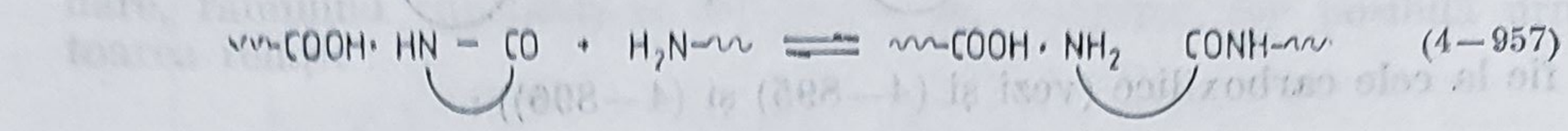
Mai multe căi de reacție au fost propuse pentru poliadiția în trepte. Cel mai puternic agent de acilare din sistem este lactama protonată (4—879), iar cel mai activ nucleofil îl reprezintă grupele aminice neutre astfel încît procesul cel mai rapid ar trebui să fie descris de (4—871). Deoarece din echilibrul (4—880) rezultă o concentrație mică de cationi și grupe aminice neutre, majoritatea grupelor aminice trebuie să fie prezente ca ioni de amoniu sau sare nedisociată, $-C(=O)-O^{\ominus}-NH_3^{\oplus}$.

Drept urmare, un mecanism concertat sau asincron ar trebui să descrie N-protonarea lactamei de către ionul de amoniu, acompaniată sau urmată de acilarea aminei și transferul intramolecular de protoni [1203]:



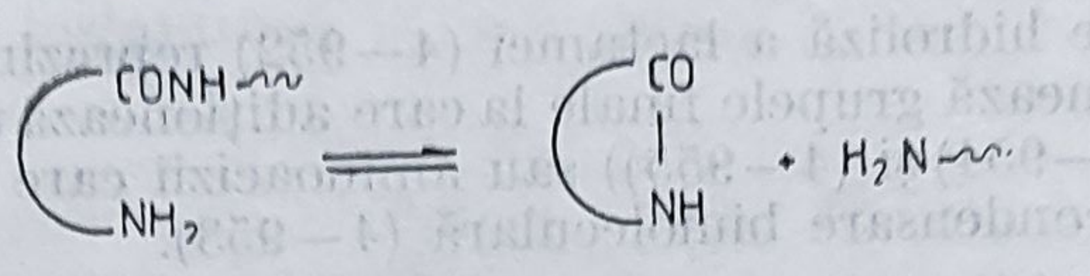
(4—956)

Cinetica poliadiției poate fi surprinsă satisfăcător admițînd două reacții, i.e. o adiție necatalizată a lactamei la ionul amoniu, ec. (4—956), și adiția lactamei catalizată de grupele carboxilice la grupele aminice neutre (vezi și (4—881)):



(4—957)

Același mecanism explică și reacțiile inverse de formare a oligomerilor ciclici sau eliberarea unităților de monomer prin ciclizare intramoleculară pornind de la grupele aminice terminale:



(4—958)

Cinetica procesului, necatalizat, lent, de hidroliză, (4—952), poate fi descrisă în primele momente de ecuația:

$$d[S_1]/dt = k_1[L]\,[H_2O] - k_{-1}\,[S_1] = d[-COOH]/dt = d[-NH_2]/dt. \qquad (4—959)$$

Pe măsură ce în sistem apar grupe carboxilice libere, procesul hidrolizei este catalizat de către acestea și ec. (4—959) se rescrie:

$$d[S_1]/dt = {}_ck_1\,[L]\,[H_2O]\,[-COOH] - {}_ck_{-1}[S_1]\;\;[-COOH] \qquad (4—760)$$

astfel încît inițierea capătă caracter de reacție autocatalizată (fig. 125).

Coeficienții de viteză ai hidrolizei catalizate (${}_ck_i$) și necatalizate (k_i) se pot determina din vitezele inițiale de formare a grupelor finale (fig. 126).

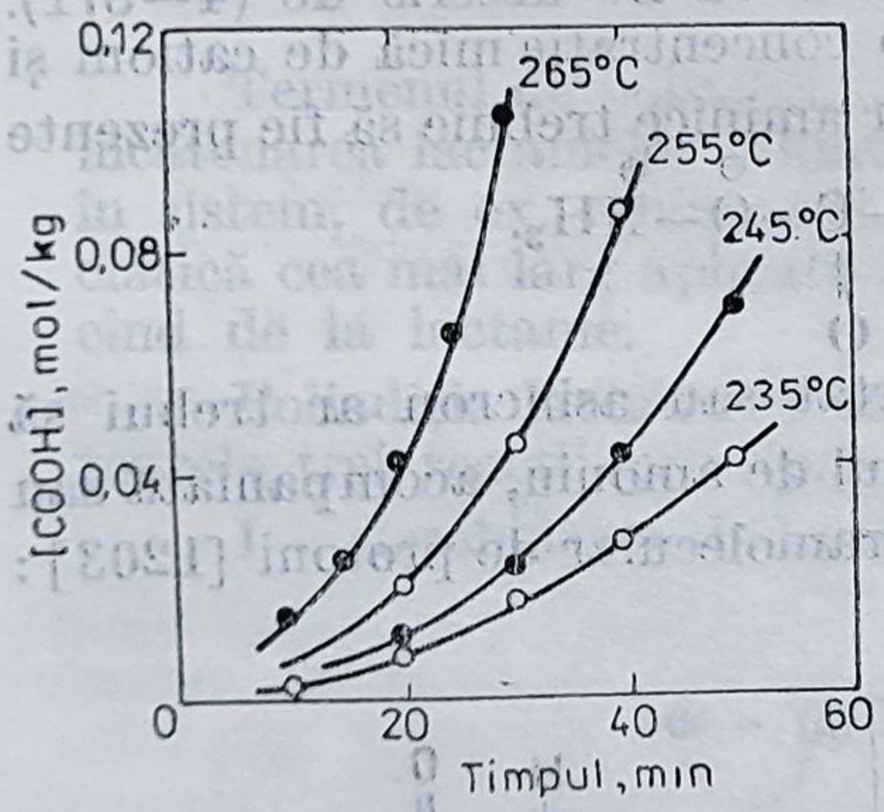


Fig. 125. — Formarea grupelor carboxilice în polimerizarea hidrolitică a caprolactamei la diferite temperaturi [1256]. Concentrația inițială a apei, 1,1 mol/kg.

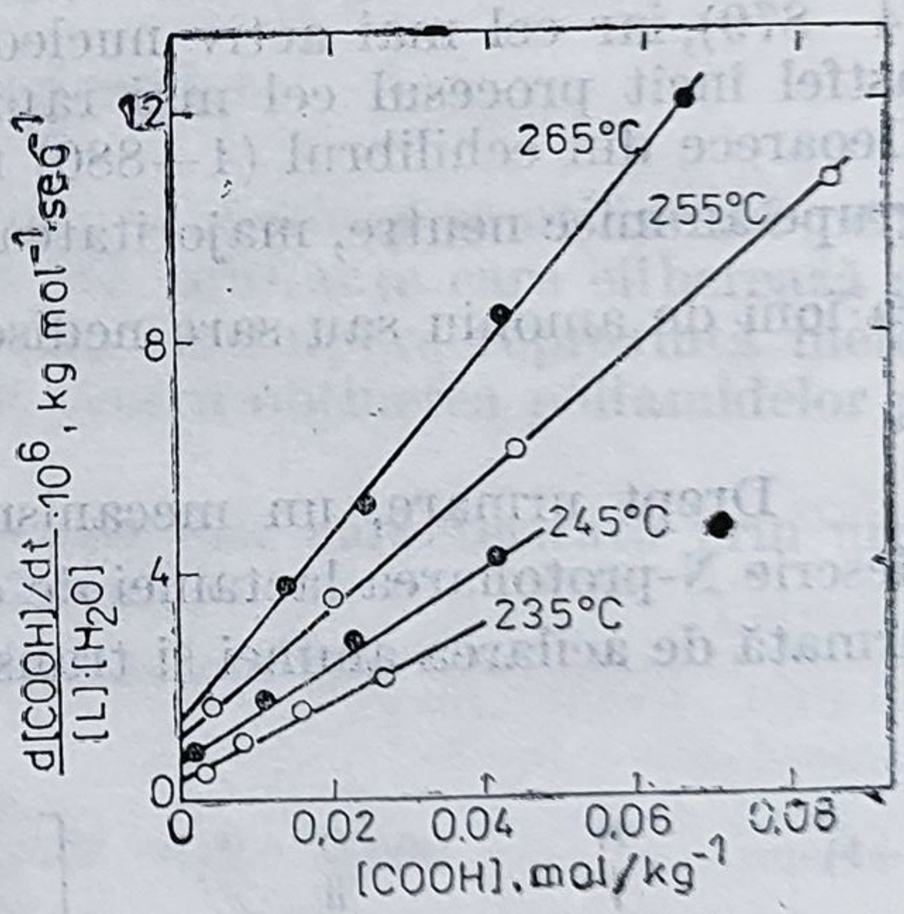


Fig. 126. — Evaluarea coeficienților de viteză k_1 și ${}_ck_1$ pentru polimerizarea hidrolitică a caprolactamei [1256]. Concentrația inițială a apei, 1,1 mol/kg.

Pentru caprolactamă s-au obținut următoarele valori [1253]:

$$k_1 = 4{,}7 \times 10^2 \exp\,(-21\,400/RT)\ \text{kg/mol} \cdot \text{sec}$$

$$k_2 = 1{,}14 \times 10^4 \exp\,(-18\,750/RT)\ \text{kg}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{sec}$$

Adiţia catalizată şi necatalizată a lactamei la grupele aminice terminale (ca şi depolimerizarea lanţurilor, exceptînd S_1) se poate scrie :

$$-d[L]/dt = (k_3 + {}_ck_3[S])\,[S]\,[L] - (k_{-3} + {}_ck_{-3}\,[S])\,([S]) - [S_1]) \qquad (4-961)$$

iar consumul total de monomer la iniţiere (4—948) şi poliadiţie (4—954) va fi

$$-d[L]/dt = (k_1 + {}_ck_1[S])\,[L]\,([H_2O]_0 - [S] - (k_{-1} + {}_ck_{-1}[S])\;[S_1] +$$

$$+ (k_3 + {}_ck_3\,[S])[S]\;[L] - (k_{-3} + {}_ck_{-3}[S])\,([S] - [S_1]) \qquad (4-962)$$

Coeficienţii de viteză determinaţi pentru caprolactamă sînt [1253]:

$k_3 = 7{,}3 \times 10^5 \exp(-21\,270/RT)$ kg/mol · sec

${}_ck_3 = 6{,}6 \times 10^6 \exp(-20\,400/RT)$ kg²/mol² · sec

Reacţia principală de depolimerizare constă din eliminarea lactamei printr-un proces catalizat de grupele carbonilice, viteza de reapariţie a monomerului fiind [1257]:

$$d[L]/dt = {}_ck_{-3}[-NH_2]\;[-COOH]. \qquad (4-963)$$

Pentru policaprolactamă la 250°C [1205]:

${}_ck_{-3} = 1{,}2 \times 10^{-2}$ kg/mol · sec

Viteza procesului de condensare (4—953) se exprimă :

$$-d[S]/dt = (k_2 + {}_ck_2\,[S])[S]^2 - (k_{-2} + {}_ck_{-2}[S])\,([H_2O]_0 - [S])\,([L]_0 -$$

$$- [L] - [S]) - (k_1 + {}_ck_1[S])\;[L]\;([H_2O]_0 - [S]) + (k_{-1} +$$

$$+ {}_ck_{-1}[S])\;[S_1]. \qquad (4-964)$$

Pentru caprolactamă [1258]:

$k_2 = 2{,}4 \times 10^5 \exp(-22\,500/RT)$ kg/mol · sec

${}_ck_2 = 6{,}5 \times 10^6 \exp(-20\,670/RT)$ kg²αmol² · sec

Ecuaţia de viteză pentru formarea aminoacidului S_1 se poate scrie în continuare [1205], cu o primă aproximare $[S_2] \simeq [S_1]$:

$$d[S_1]/dt = (k_1 + {}_ck_1[S])\;[L]\;([H_2O]_0 - [S]) - (k_{-1} + {}_ck_{-1}[S])\;[S_1] -$$

$$- 2(k_2 + {}_ck_2[S])\;[S]\;[S_1] + 2(k_{-2} + {}_ck_{-2}[S])\;([H_2O]_0 -$$

$$- [S])([S] - [S_1]) - (k_3 + {}_ck_3[S])\;[S_1]\;[L] + (k_{-3} +$$

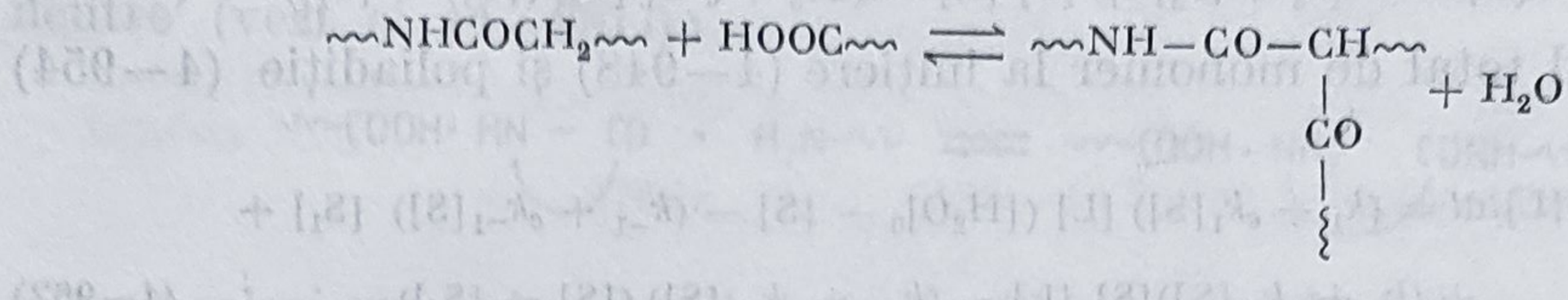
$$+ {}_ck_{-3}[S])\;[S_2]. \qquad (4-965)$$

Un set tipic de date experimentale necesare pentru calculul coeficienţilor de viteză este prezentat în fig. 127 şi fig. 128.

O analiză critică a echilibrului de consendare la polimerizarea hidrolitică a caprolactamei [1250] atestă că la reprezentarea grafică a constantei de echilibru, K_p,

$$K_p = \frac{[\sim CONH \sim]\;[H_2O]}{[\sim COOH][NH_2 \sim]} \qquad (4-966)$$

se pot obţine două drepte (fig. 129). Dreapta cu panta mai mare, la 254°C, este rezultatul interferenţei a cel puţin două reacţii secundare : condensarea grupelor carboxilice cu cele metilenice vecine carbonilului



(4—967)

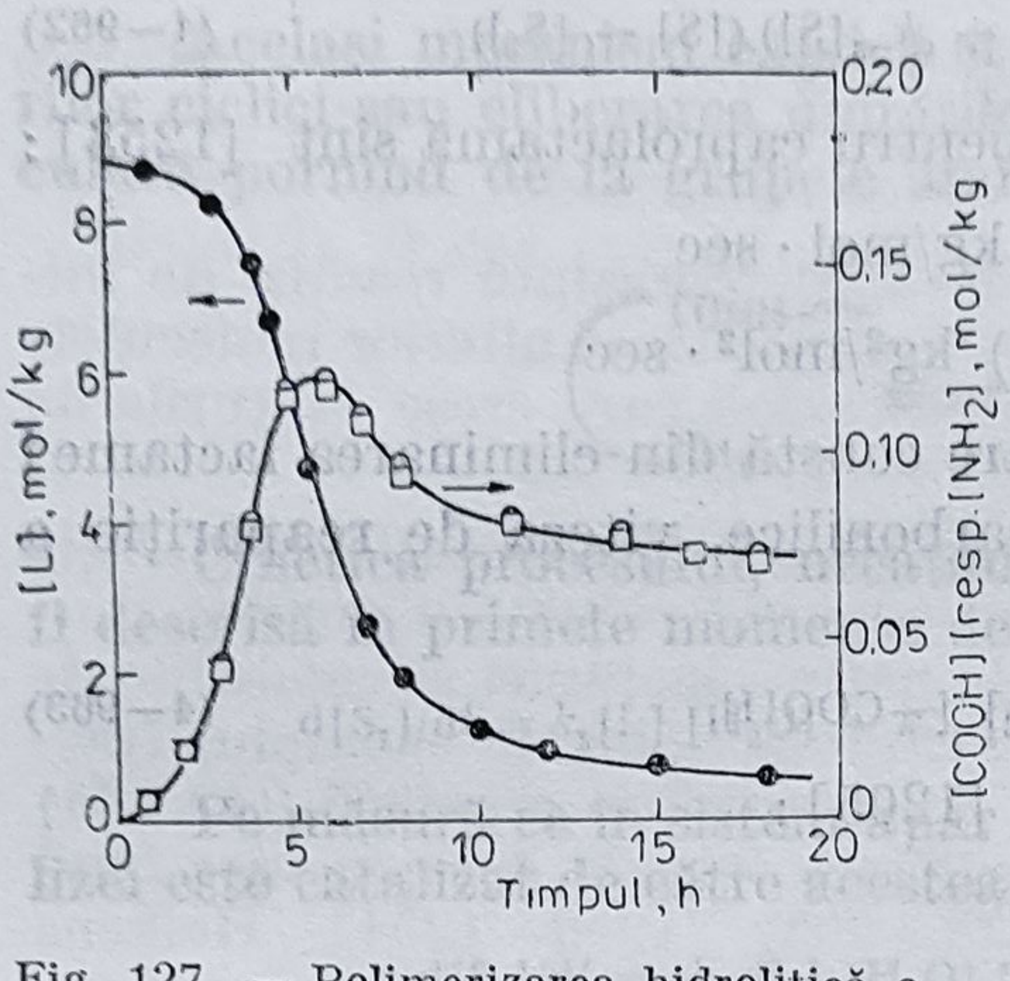


Fig. 127. — Polimerizarea hidrolitică a caprolactamei la 221,5°C [1250]. Concentraţia apei, 0,59 mol/kg. Variaţia în timp a concentraţiei pentru :
(●) caprolactamă
(○) grupe finale —COOH
(□) grupe finale —NH_2.

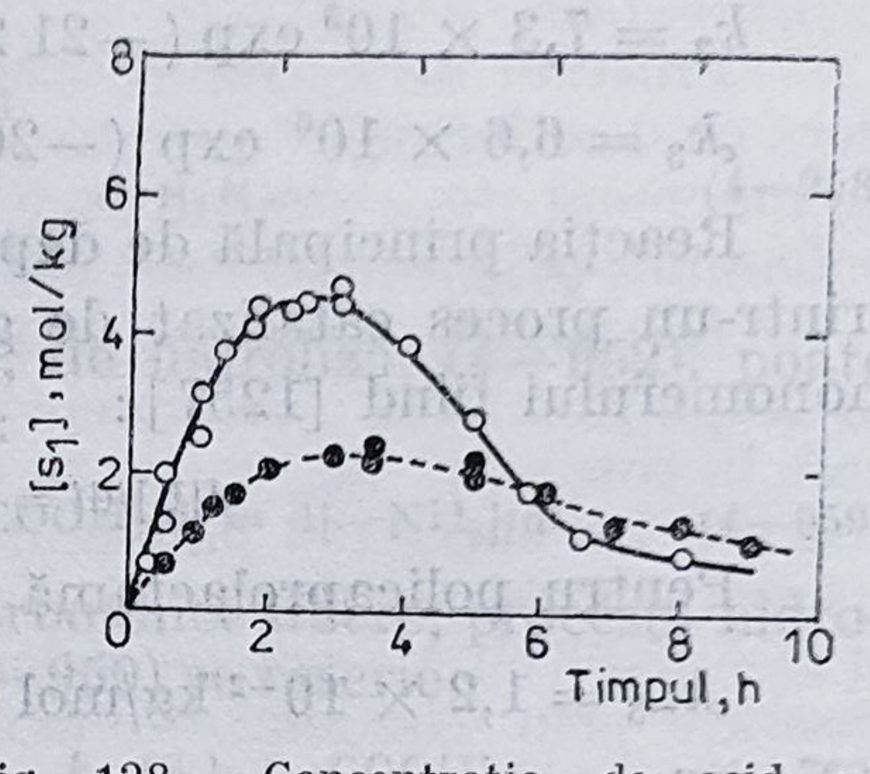
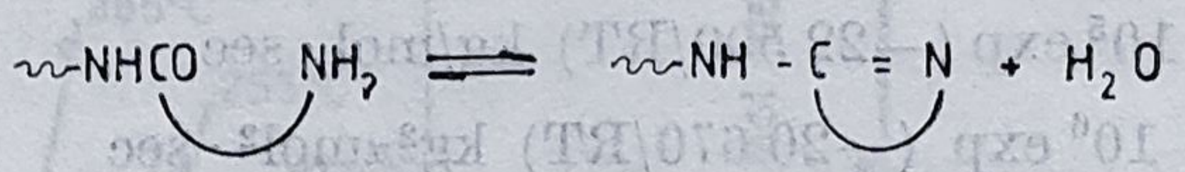


Fig. 128. — Concentraţia de acid ε-aminocapronic [S_1] în timpul polimerizării hidrolitice a caprolactamei la 221,5°C. Concentraţia iniţială a apei în mol/kg [1250] :
(●) 0,59
(○) 0,87.

şi formarea grupelor amidinice :



(4—968)

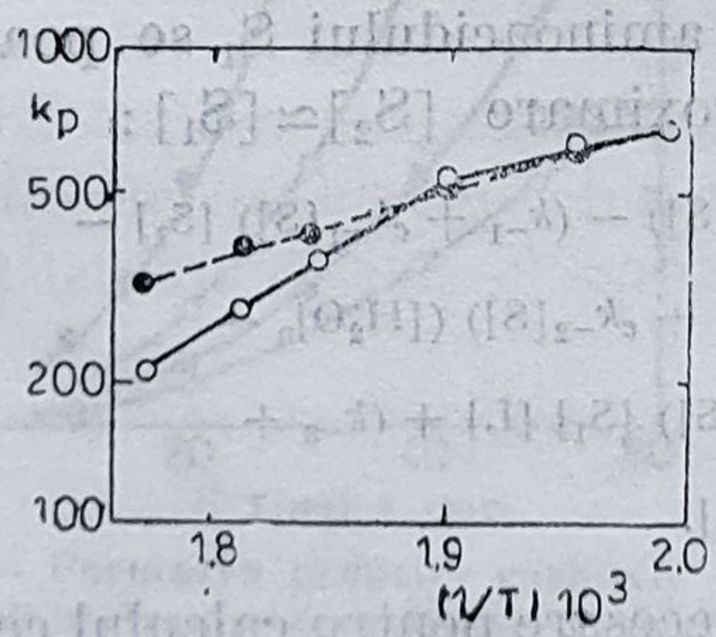


Fig. 129. — Constanta de echilibru aparentă (○) şi corectată (●) la polimerizare hidrolitică a caprolactamei [1261].

Aceste ultime reacţii sînt responsabile pentru neechivalenţa dintre grupele terminale acide şi bazice ale poliamidelor sintetizate la temperaturi ridicate (tabela 133).

Datorită proceselor de ramificare (4—967) ce se desfăşoară la $t > 254°$ C, numărul de grupe bazice este superior celor carboxilice iar [A]/[N] < 1 şi [B]/[N] > 1. Funcţiunile amidinice participă în final cu 15—

Tabela 133

Concentrația (mmol/kg) grupelor finale acide (A) și bazice (B) și numărul mediu de lanțuri de poliamidă (N) formate prin polimerizarea hidrolitică a caprolactamei [1260]

Temp., °C	229	239	254	270	278	291
[A]	30,2	31,5	33,5	34,5	38,0	38,0
[B]	34,1	34,9	44,4	44,8	52,1	62,8
[N]	29,8	31,5	33,6	39,5	42,3	47,3

30 % la [B]. Luînd în considerare și apa rezultată în (4—967) și (4—968) s-a recalculat constanta de echilibru K_p (fig. 129). Valoarea corectată a entalpiei de condensare s-a determinat în aceste condiții ca fiind −28,5 kJ/mol (−6,8 kcal/mol) față de −33,9 kJ/mol (−8,1 kcal/mol) cît s-a obținut fără introducerea acestei corecții [1184].

Viteza globală a propagării la încatenarea hidrolitică a lactamelor, k_p, se micșorează pe măsură ce heterociclul conține un număr mai mare de atomi (tabela 134). Aparent însă acest lucru nu este determinat de tensiunea ciclului ci de bazicitatea lactamei.

Tabela 134

Polimerizarea hidrolitică a lactamelor cu 12 moli % H_2O la 240°C

Lactama	Numărul de atomi din ciclu		
	7	8	9
$k \times 10^4$ (kg/mol·sec)	10,0	7,0	5,2

În urma hidrolizei (4—952) se generează aminoacizi capabili să crească — cu viteze diferite însă — la ambele capete. Formarea treptată a mai multor tipuri de centre active de creștere are drept rezultat în primele momente ale reacției o distribuție bimodală a maselor moleculare (fig. 130). Pe măsură ce se mărește conversia lactamei în poliamidă, crește și fracția de polimer implicată în acidoliză și hidroliză iar distribuția maselor moleculare atinge valorile statistice [1261].

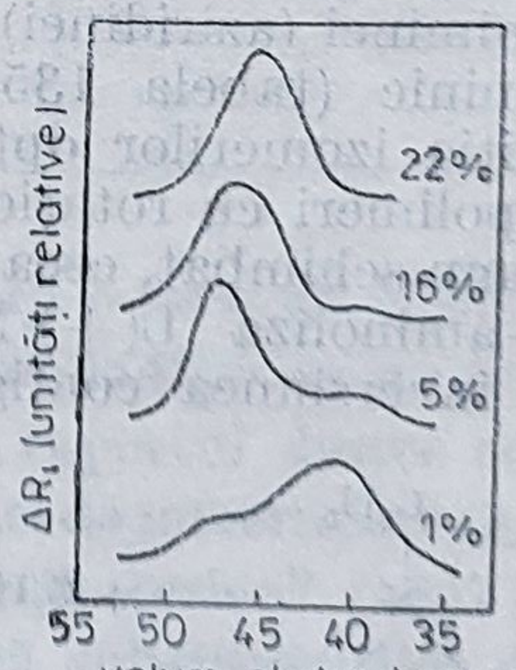
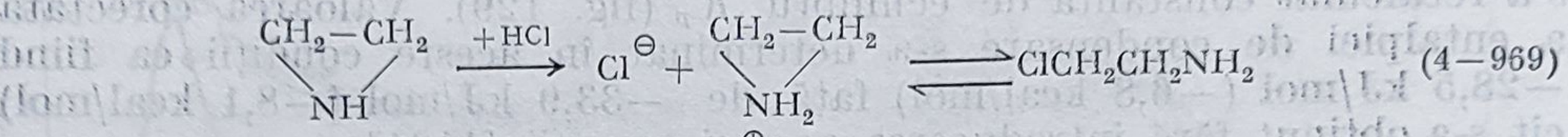


Fig. 130. — Distribuția maselor moleculare la diferite conversii la polimerizarea hidrolitică a dodecan lactamei, la 230°C cu sistemul H_2O/CH_3COOH [1259].
$[H_2O] = 0{,}455$ mol/kg
$[CH_3COOH] = 0{,}152$ mol/kg.

Adăugarea în sistem, alături de apă, a unor regulatori de creştere, cum sînt aminele, amidele sau acizii carboxilici, stabilizează la anumite valori masele moleculare ale poliamidelor formate prin polimerizarea hidrolitică a lactamelor [1184].

4.4.2. Poliadiţia alchileniminelor

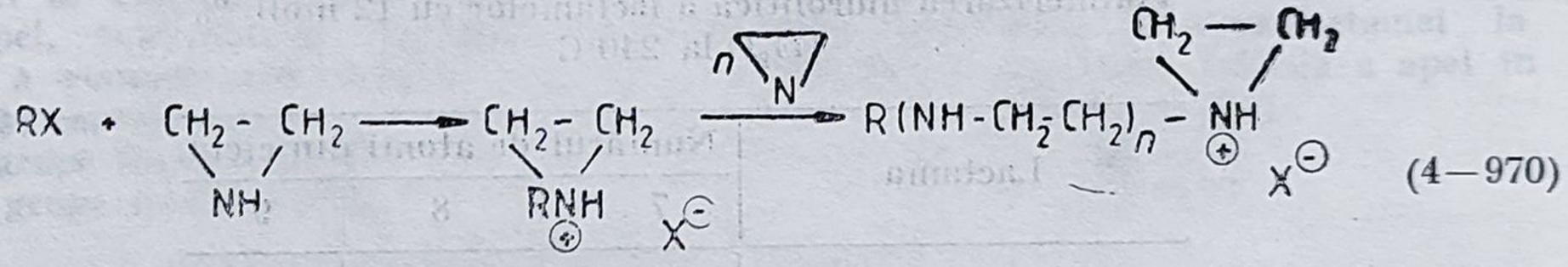
Desfacerea heterociclului la etilenimină sau alte olefinimine are loc numai în prezenţa acizilor, reacţia nefiind catalizată de baze. Ionul imoniu se deschide atît de uşor la atacul nucleofililor încît numai cîteva săruri iminice se pot izola pentru timp mai îndelungat. De exemplu, clorhidratul etileniminei are o viaţă de ordinul minutelor dacă este purificat de HCl [1262]. Etilenimina (aziridina) trece în amina corespunzătoare în prezenţa acidului clorhidric atît în soluţie cît şi în stare solidă



Etilenimina (aziridina)

iar 2-cloretilamina iniţiază polimerizarea etileniminei dacă acidul nu este în exces [1263].

Poliadiţia etileniminei se desfăşoară printr-un mecanism cationic şi este iniţiată de acizi sau săruri ale metalelor tranziţionale, derivaţi halogenaţi organici şi agenţi de alchilare:



Viteza procesului de poliadiţie depinde direct de concentraţia iniţiatorului iar reacţia este în primele momente de ordinul II faţă de monomer dar ordinul de reacţie scade o dată cu mărirea conversiei în polimer. La temperaturi joase (−78° C) etilenimina nu polimerizează în masă în prezenţa acizilor (HCl, BF_3). Încatenarea începe la încălzirea amestecului monomer + acid la $t \geqslant 0$°C, plecînd de la −78° C, iar adăugarea de acid la 20° C iniţiază o reacţie violentă (explozivă) de poliadiţie, în urma căreia nu se recuperează polimer sau monomer (monomerul este endoterm faţă de elemente, $\Delta H_f^0 = -92{,}1$ kJ/mol) [1263].

Substituţia pe nucleu descreşte foarte mult capacitatea de încatenare a etileniminei (aziridinei), spre deosebire de substituţia atomului de hidrogen aminic (tabela 135).

Poliadiţia izomerilor optic activi a aziridinelor substituite [1265] conduce la polimeri cu rotaţie specifică superioară monomerilor (tabela 136) şi de semn schimbat, ceea ce confirmă o cinetică de ordinul II pentru încatenare—aminoliza L(+)-N-etil-2,3-dimetil aziridinei, ec. (4—971), decurge cu inversiunea configuraţiei, în concordanţă cu un mecanism S_{N^2} [1266]:

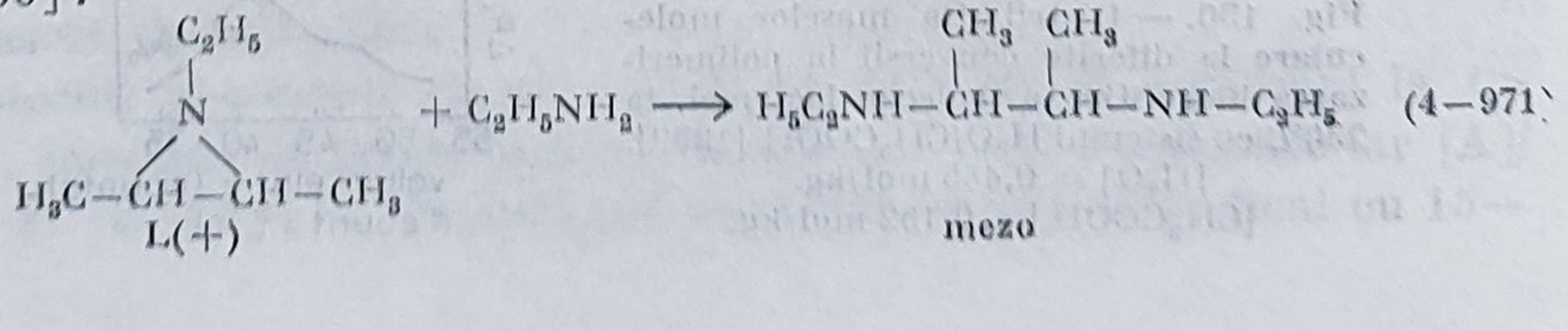
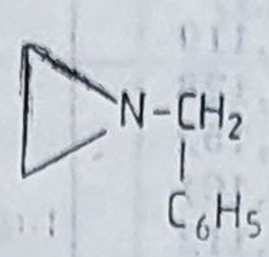
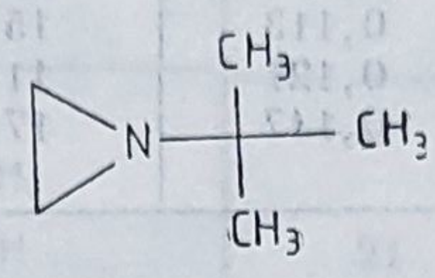
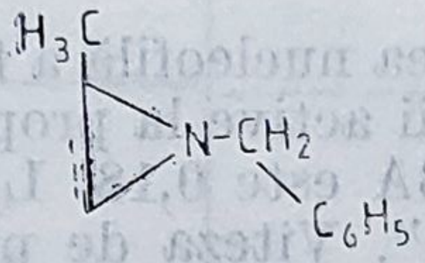
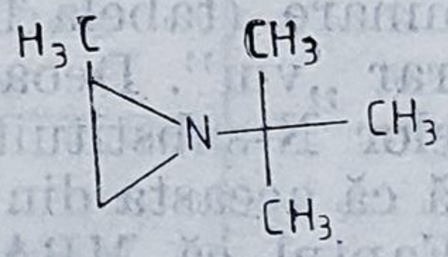
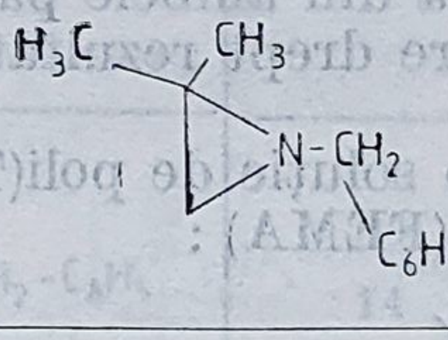
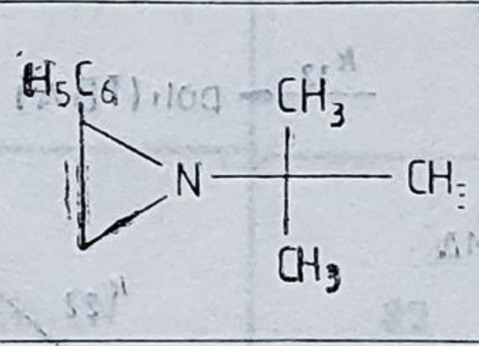
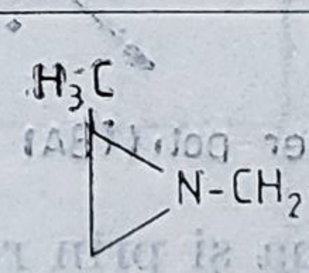


Tabela 135

Încatenarea aziridinelor substituite [1264]

Substituenţii	Structura	Capacitatea de încatenare
1-Benzil aziridina (BA)		Polimerizează cu viteză mare. Caracter temporar „viu”
1-Ferţ butil aziridina (TBA)		Polimerizează cu viteză mare. Caracter temporar „viu”.
1-Benzil-2-metil aziridina (MBA)		Polimerizează cu viteză mică.
1-Terţ butil-2-metil aziridina (MTBA)		Nu polimerizează.
1-Benzil-2,2-dimetil aziridina (DMBA)		Nu polimerizează.
1-Terţbutil-2-fenil aziridina (FTBA)		Nu polimerizează.
1-Feniletil-2-metil aziridina (FEMA)		Polimerizează cu viteză mică. Caracter temporar „viu”.

Goethals şi col. [1146] au demonstrat că o serie de N-alchilaziridine se încatenează cationic printr-un proces de poliadiţie cu un înalt caracter de polimerizare „vie” sau, cu alte cuvinte, raportul dintre constanta de viteză a treptei de propagare (k_p) şi cea a treptei de întrerupere (k_t) este mare. Acest caracter s-a pus pe seama „dezactivării sterice” [1267] a funcţiunilor aminice din lanţul de polimer datorită substituenţilor de la atomii

Tabela 136

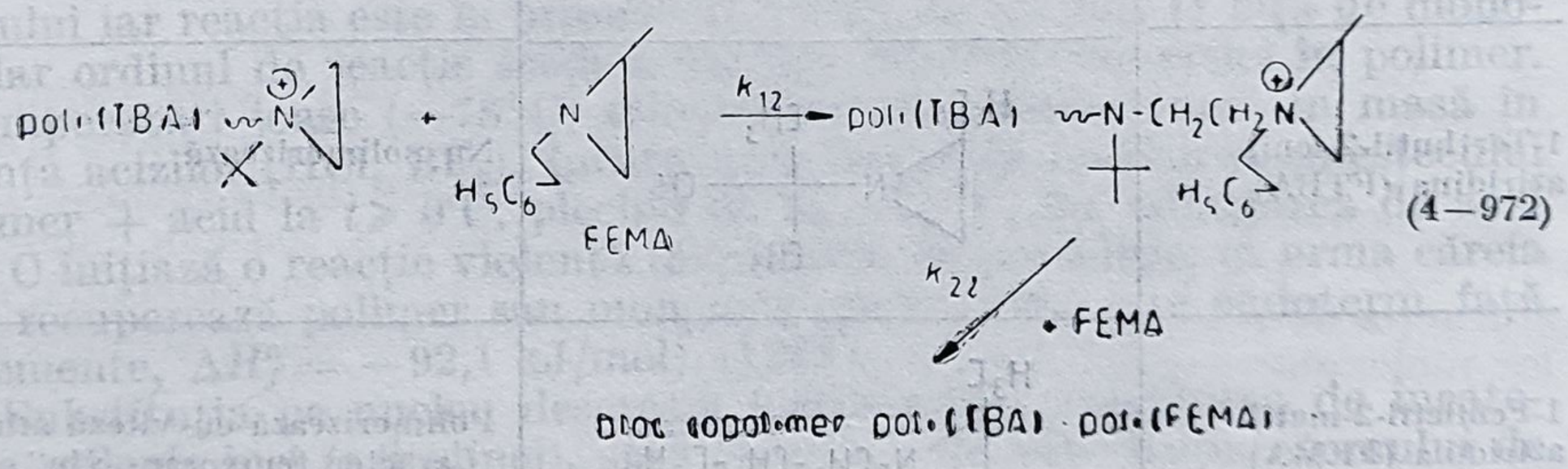
Poliadiţia D- şi L-2-metil aziridinei [1265]

Izomerul	Iniţiator	$[\eta]$ a)	Temp. înmuiere °C	$[\alpha]_D^{22}$ b) grade
D	HCl	0,119	67	−93,6
D	BF_3	0,128	65	−99,3
D	$BF_3 \cdot Et_2O$	0,152	73	−101,5
L	HCl	0,101	73	+81,5
L	BF_3	0,112	60	+102,8
L	$BF_3 \cdot Et_2O$	0,166	83	+109,3
DL	HCl	0,113	15	0
DL	BF_3	0,121	11	0
DL	$BF_3 \cdot Et_2O$	0,147	17	0

a) În alcool la 30°C
b) Monomer: (D), $[\alpha]_D^{22} = +12,4°$; (L), $[\alpha]_D^{22} = -12,8°$.

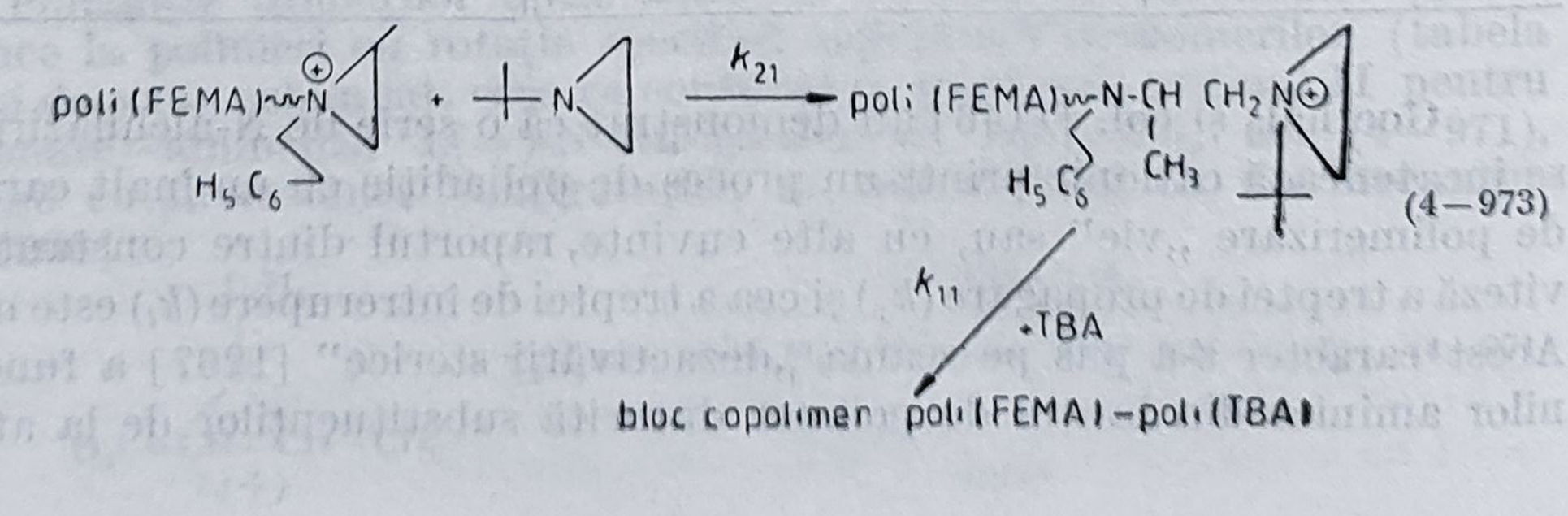
de N şi C care descresc reactivitatea nucleofilă a funcţiunilor aminice faţă de ionii electrofili aziridinici (specii active la propagare). Astfel constanta de viteză la propagare pentru TBA este 0,18 L/mol. sec în THF şi 0°C iar polimerul este temporar „viu". Viteza de poliadiţie pentru FEMA, deşi mai mică ($k_p = 0,013$ L/mol · sec la 25° C în CH_2Cl_2), este de asemenea mult mai mare ca cea de terminare (tabela 126), astfel că şi această încatenare are un caracter temporar „viu". Deoarece nu există o relaţie directă între bazicitatea aziridinelor N-substituite (pK_b) şi capacitatea de poliadiţie (tabela 137) urmează că aceasta din urmă este determinată şi de structura substituenţilor. Faptul că MBA este polimerizabil iar DMBA nu, sugerează că ecranarea din ambele părţi a heterociclului (cazul DMBA, MTBA sau FTBA) are drept rezultat completa inactivare a acestuia.

Dacă FEMA se adaugă la o soluţie de poli(TBA) proaspătă rezultă un bloc copolimer poli(TBA)-poli(FEMA) :



(4—972)

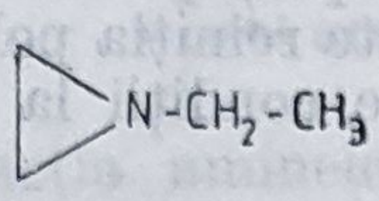
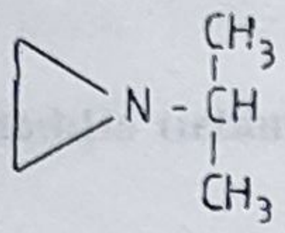
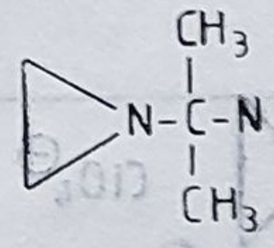
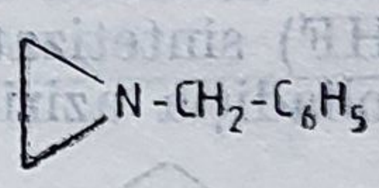
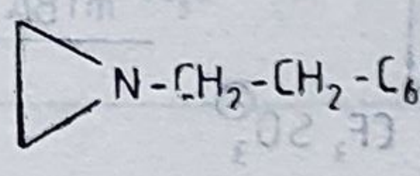
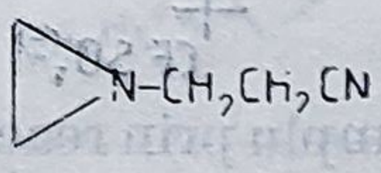
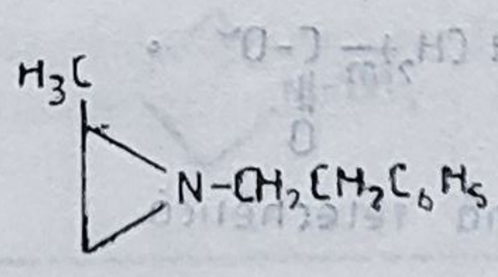
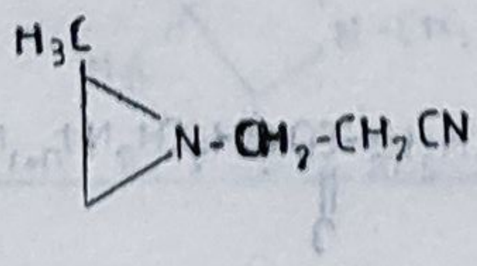
Acelaşi bloccopolimer se poate forma şi prin reacţiile :



(4—973)

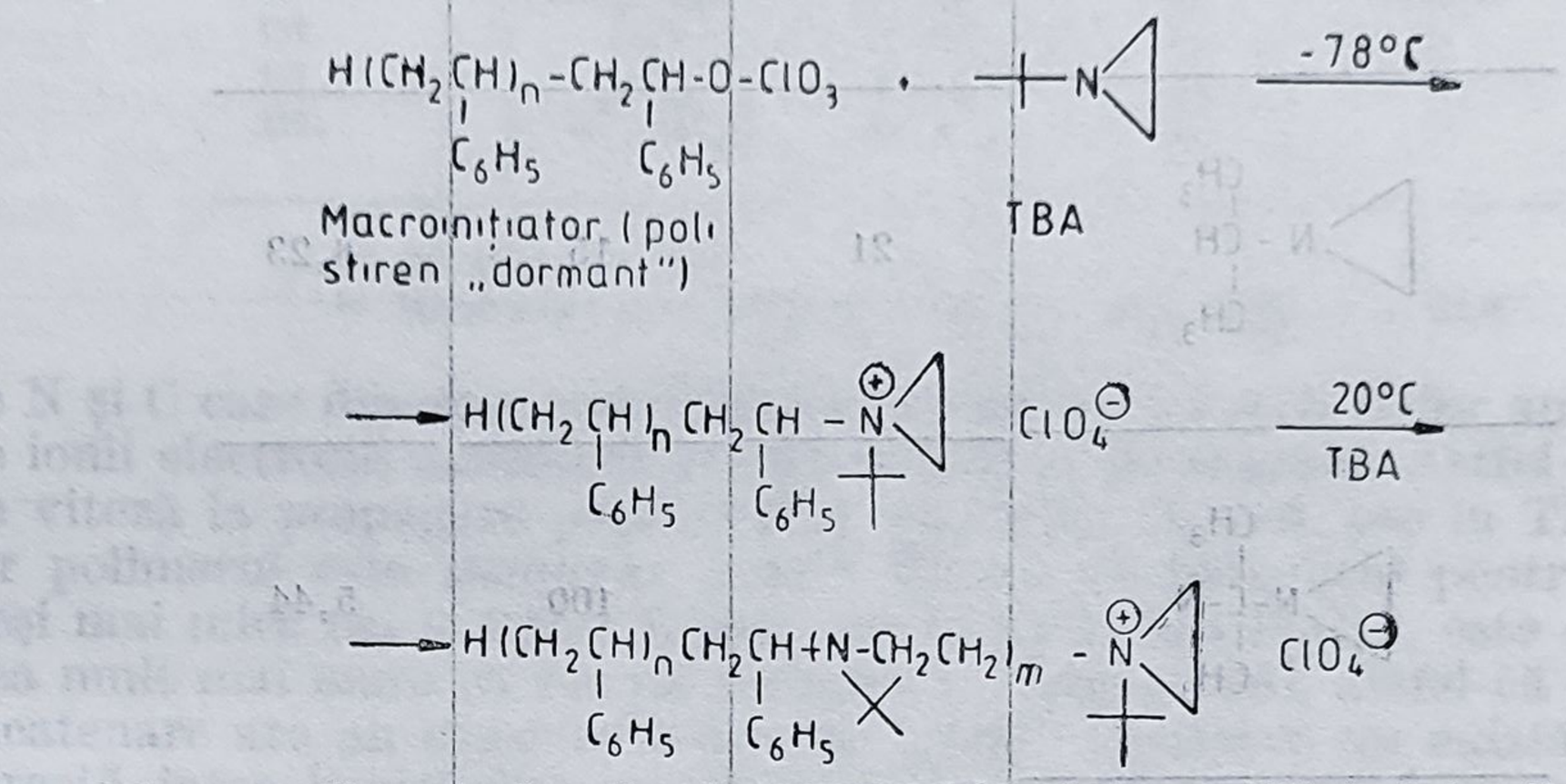
Tabela 137

Valorile k_p/k_t pentru poliadiția aziridinelor N-substituite cu Et_3OBO_4 în CH_2Cl_2 la 0°C [1146]

Monomer	k_p/k_t (L/mol)	Conv. max. %	pK_b
	6	2	6,09
	21	15	6,23
		100	5,44
	84	55	7,24
	14	12	6,75
	82	55	8,67
	10 000	100	5,93
	3 300	100	8,00

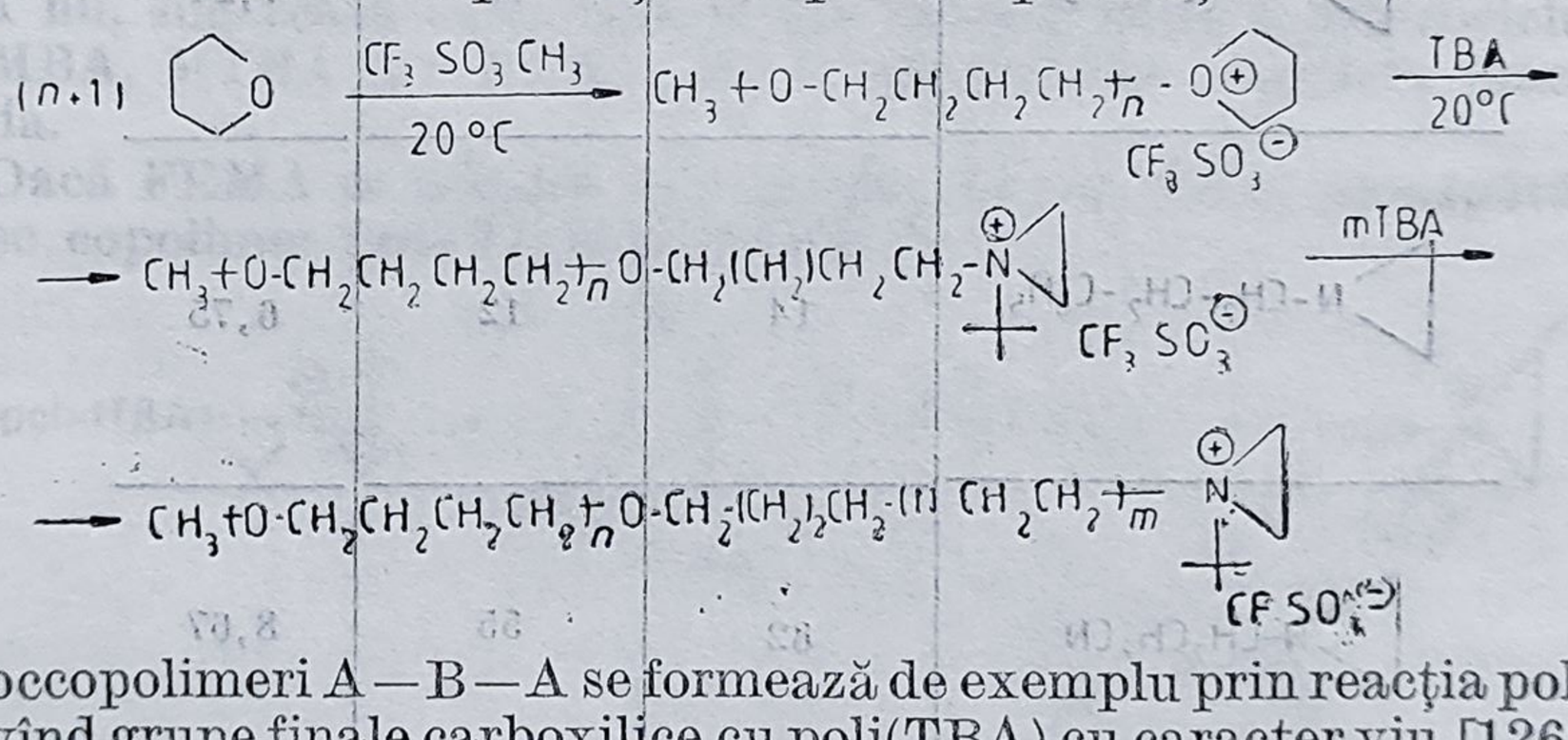
Relaţiile între constante, respectiv, $k_{12} \simeq k_{22}$ şi $k_{21} \simeq k_{11}$, arată că ionii aziridiniu proveniţi din TBA şi FEMA au reactivităţi similare faţă de TBA. Viteza mai mică de poliadiţie a FEMA faţă de cea a TBA se datorează deci reactivităţii scăzute a acestui monomer şi nu a ionului său [1264].

TBA este un monomer mai activ (un nucleofil mai puternic) decît stirenul la polimerizarea cationică. De exemplu, polistirenul sintetizat cu acid percloric în CH_2Cl_2, la $-78°$ C, nu poate reiniţia polimerizarea stirenului, dar adăugarea TBA conduce în aceste condiţii la bloccopolimeri [1267, 1268].



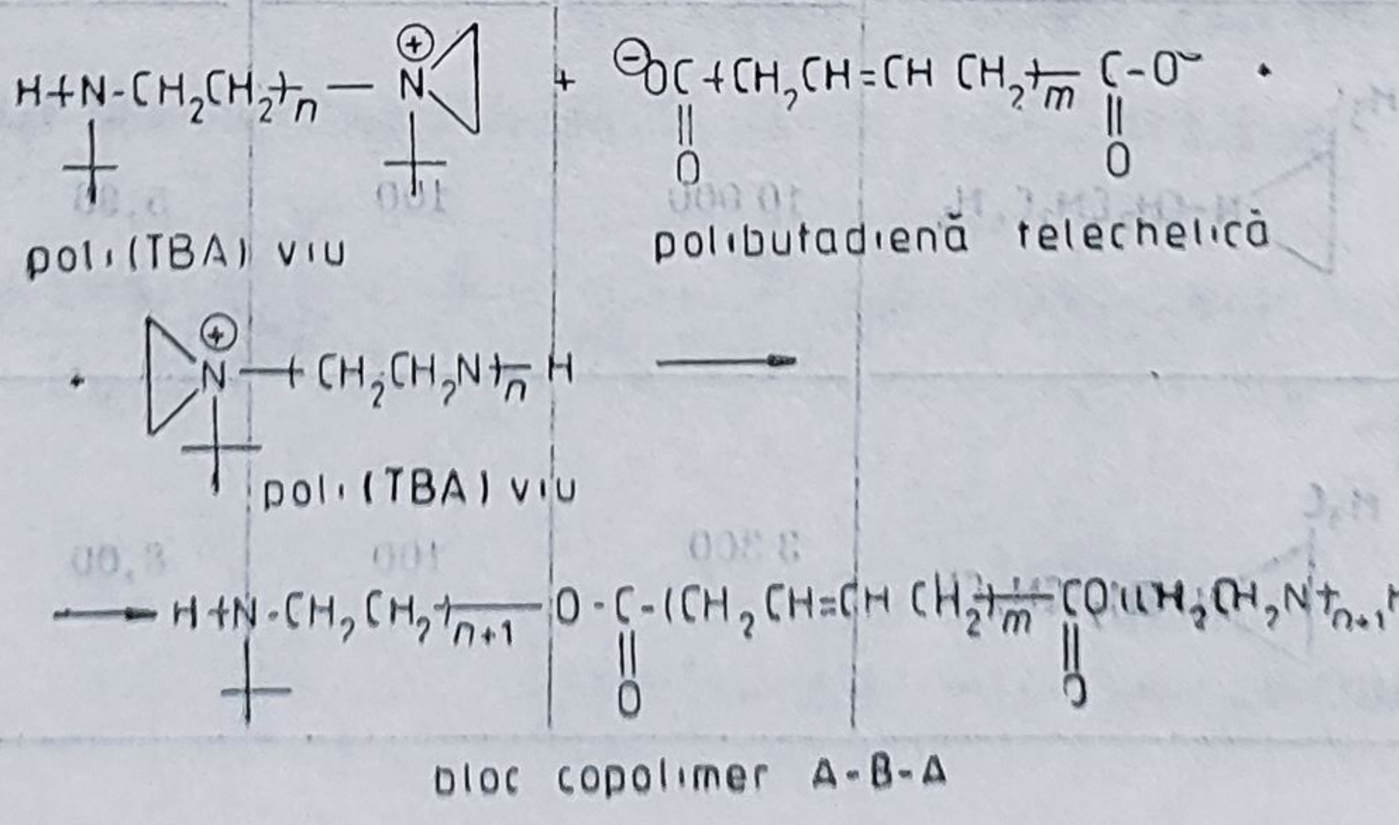
(4—974)

Bloccopolimeri de tip A—B se pot obţine utilizînd ionii oxoniu — puternic electrofili — din blocurile de poli(THF) sintetizate în prezenţa triflatului de metil drept iniţiator pentru poliadiţia aziridinelor



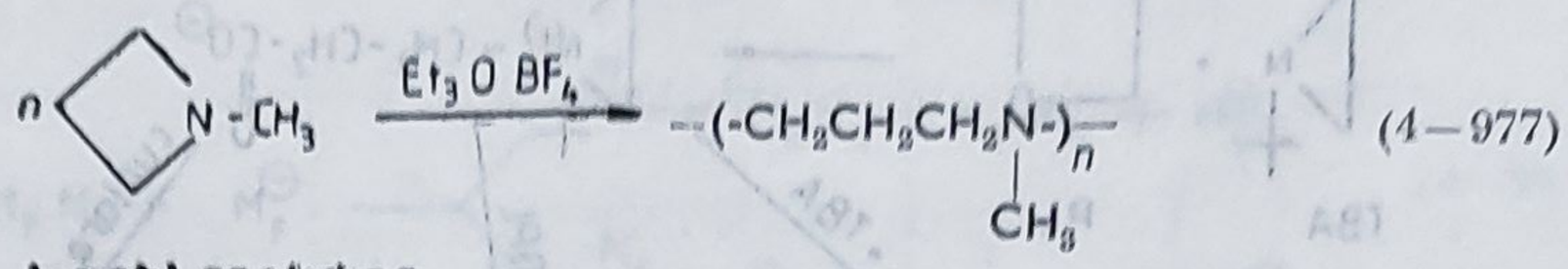
(4—975)

iar bloccopolimeri A—B—A se formează de exemplu prin reacţia polibutadienei avînd grupe finale carboxilice cu poli(TBA) cu caracter viu [1268, 1269].



(4—976)

Omologul superior aziridinei (etileniminei) se numeşte azetidină (sau 1,3-propilen imina). Ca şi în cazul tietanilor, monomerul mai substituit este mai puţin reactiv, dar substituţia afectează mai mult procesul terminării decît pe cel al iniţierii (tabela 138) [1146]:

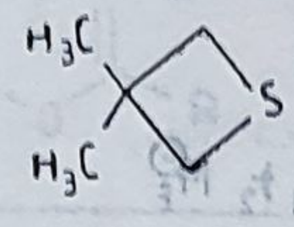
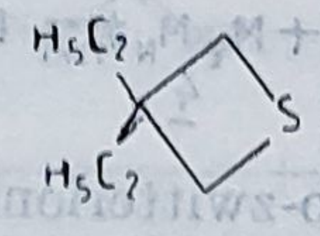
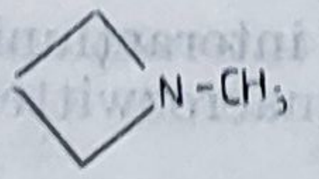
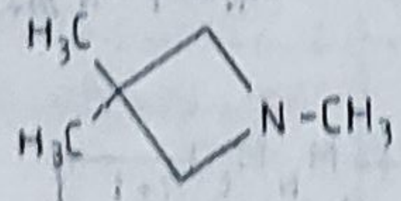


(4—977)

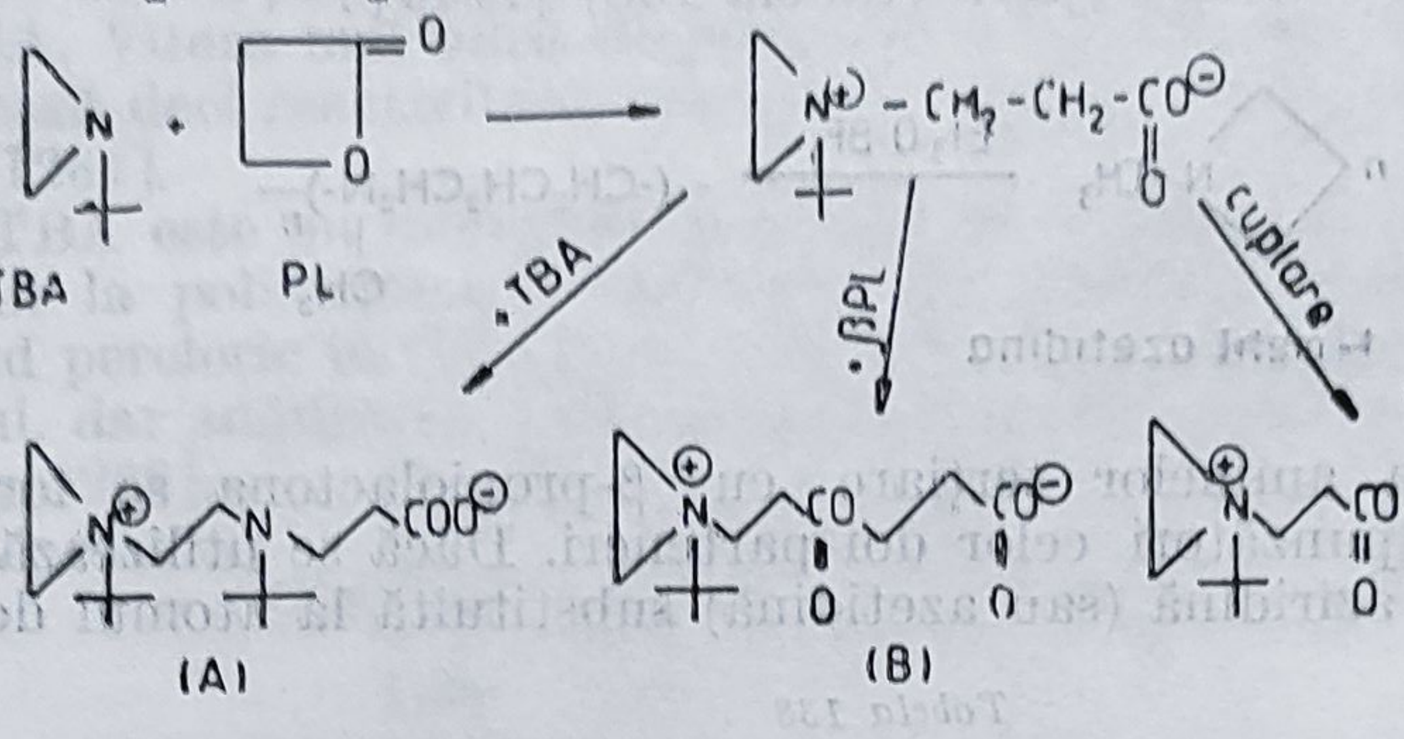
Prin reacţia aminelor terţiare cu β-propiolactona se formează zwitterionii corespunzători celor doi parteneri. Dacă se utilizează drept amină terţiară o aziridină (sau azetidină) substituită la atomul de azot,

Tabela 138

Poliadiţia tietanilor şi azetidinelor substituite, în nitrobenzen, iniţiată de $Et_3O^+ BF_4^-$ [1146]

Monomer	T °C	$k_p \times 10^4$ L/mol·sec	$k_t \times 10^4$ L/mol·sec	k_p/k_t
	0	1 700	420	4
	20	650	33	20
	20	2	0,0055	360
	20	47	18	250
	78	1,4	0	—

zwitterionul poate iniţia încatenarea cationică a aziridinei (sau azetidinei), A, încatenarea anionică a lactonei, B, sau copoliadiţia „spontană" alternantă prin cuplare a celor două heterocicluri, C [1264]:



(4—978)

4.4.3. Poliadiţia cicloiminoeterilor

În cazul copoliadiţiei „spontane" alternante (4—978) se generează iniţial un zwitter-ion prin reacţia dintre un monomer nucleofil, M_N, şi un monomer electrofil, M_E [1270]:

$$M_N + M_E \longrightarrow {}^{\oplus}M_N - M_E^{\ominus} \qquad (4-979)$$

1

Zwitterionul *1* este responsabil atît pentru iniţierea cît şi pentru propagarea copolimerizării, al cărei rezultat este un copolimer alternant:

$$1 + 1 \longrightarrow {}^{\oplus}M_N - M_E - M_N - M_E^{\ominus} \qquad (4-980)$$

2

$$\underline{2} + \underline{1} \longrightarrow {}^{\oplus}M_N - (M_E M_N)_2 M_E^{\ominus} \qquad (4-981)$$

sau în general:

$$^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_n M_E^{\ominus} + \underline{1} \longrightarrow {}^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_{n+1} M_E \qquad (4-982)$$

4

Referitor la modul de reacţie între macro-zwitterionii *2—4* şi zwitterionul generic *1* există două posibilităţi: reacţia dintre capetele cationice ale macro-zwitterionilor şi gruparea anionică a zwitterionului generic şi invers.

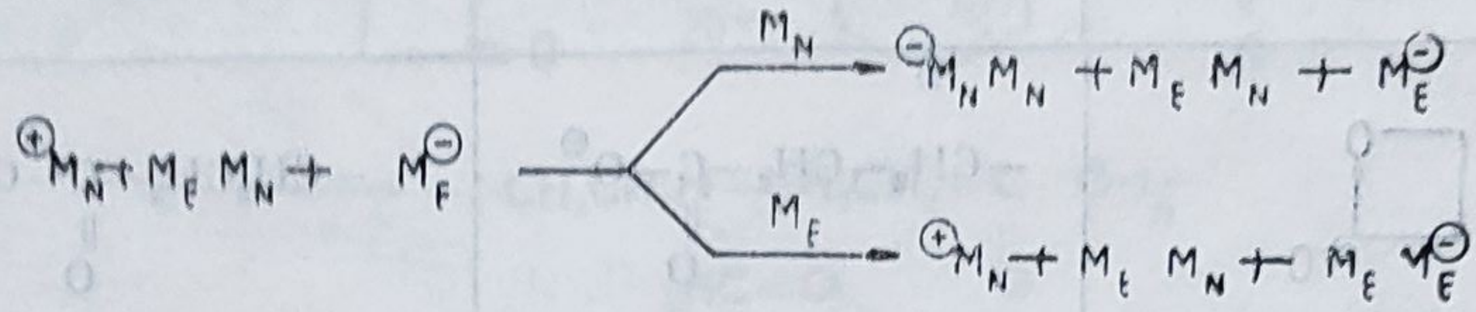
Acceptînd aceste reacţii, considerăm că interacţiunile intermoleculare (4—983) şi intramoleculare (4—984) ale macrozwitterionilor sînt de asemenea posibile:

$$^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_m M_E^{\ominus} \cdot {}^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_n M_E^{\ominus} \longrightarrow {}^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_{m+n+1} M_E^{\ominus} \qquad (4-983)$$

$$^{\oplus}M_N + (M_E M_N)_n M_E^{\ominus} \longrightarrow \boxed{+ (M_N M_E)_{n+1}} \qquad (4-984)$$

Reacţiile intermoleculare determină o creştere accentuată a masei moleculare. Reacţiile intramoleculare dau naştere la molecule ciclice.

În unele cazuri, încatenarea alternantă este deranjată de homoadiţia comonomerilor.



(4—985)

Contribuţia reacţiilor (4—982)—(4—985) este determinată de concentraţia şi reactivitatea relativă a speciilor din sistem (monomeri, ioni). Tabelele 139 şi 140 prezintă o serie de monomeri nucleofili şi electrofili, alături de speciile ionice derivate şi unitatea structurală încorporată în copolimeri.

Tabela 139

Monomeri nucleofili pentru copoliadiţia spontană

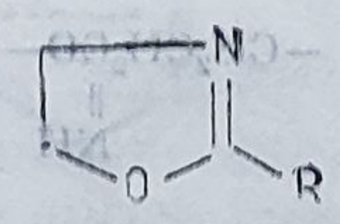
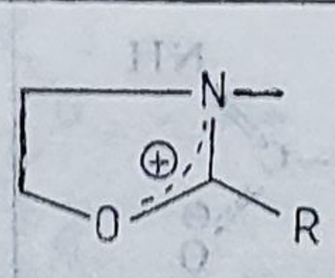
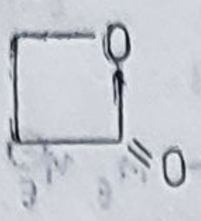
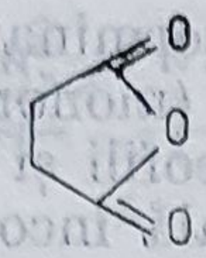
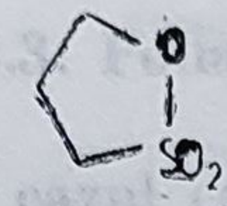
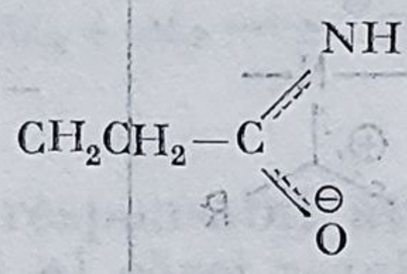
M_N	Specia cationică	Unitatea de monomer
		$-CH_2CH_2-N-$ $\quad\quad\quad

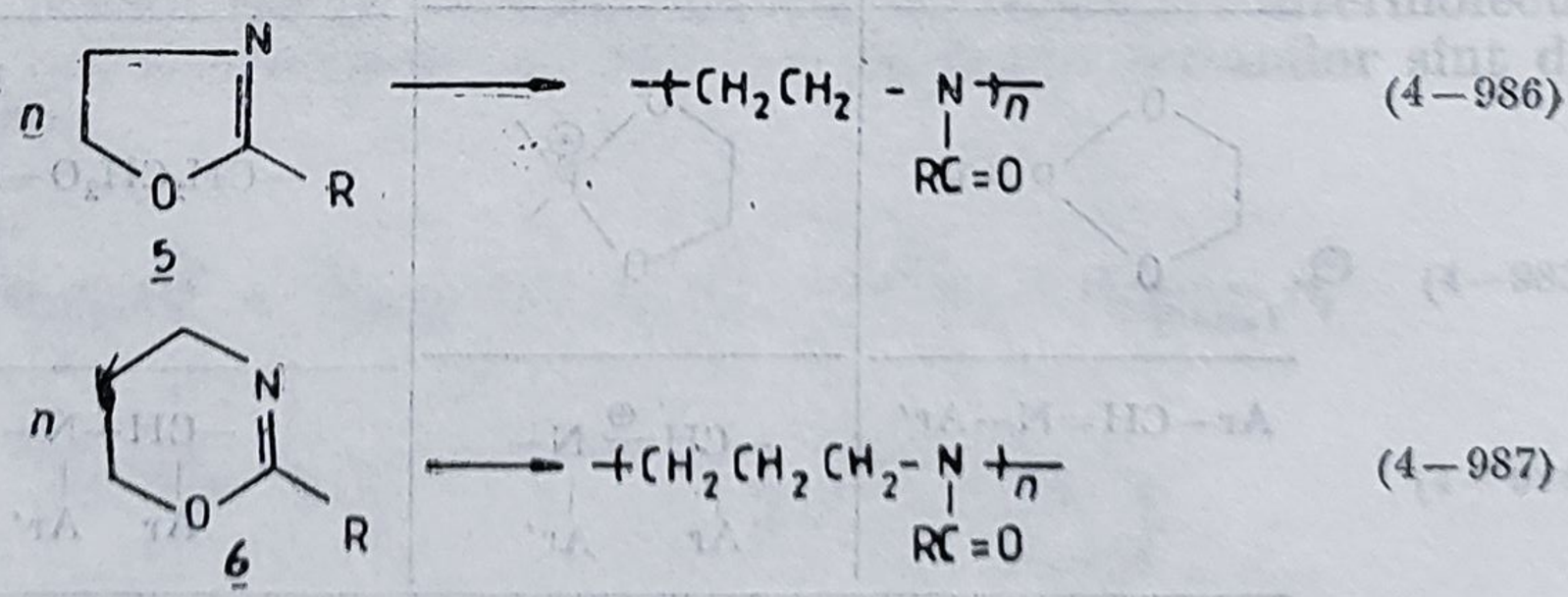
Tabela 140

Monomeri electrofili pentru copoliadiția spontană

M_E	Specia anionică	Unitatea de monomer
	$-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$	$-CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$
	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$	$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_2C-O-$
	$-(CH_2)_3SO_3^{\ominus}$	$-(CH_2)_3SO_3-$
$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$	$-CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus}$	$-CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-$
$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$		$-CH_2CH_2CO-$ $\underset{\underset{NH}{\|}}{}$ sau $-CH_2CH_2C-NH-$ $\underset{\underset{O}{\|}}{}$
$CH_2=CHCOCH_2CH_2OH$	$-CH_2CH_2C-OCH_2CH_2^{\ominus}$ $\underset{\underset{O}{\|}}{}$	$-CH_2CH_2C-O-CH_2CH_2O-$ $\underset{\underset{O}{\|}}{}$

După cum se remarcă din tabela 139, alături de azetidine se găsesc cicloiminoeteri și fosfoniți.

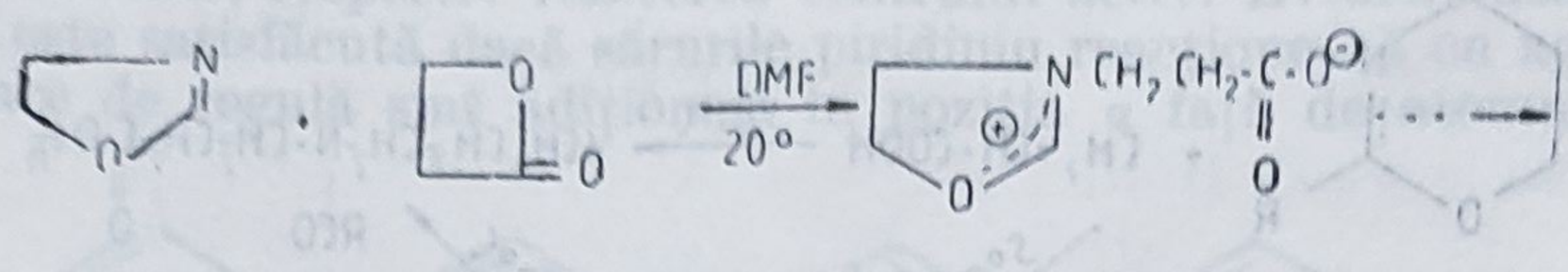
2-Oxazolina (R—H), *5*, și 5,6-dihidro-4-4-1,3-oxazina (R=H), *6*, ca și derivații lor substituiți în poziția 2, sînt monomeri nucleofili reactivi, a căror poliadiție prin deschiderea heterociclului și rearanjare conduce la poli(N-acilalchil aminele) corespunzătoare [1271, 1272].

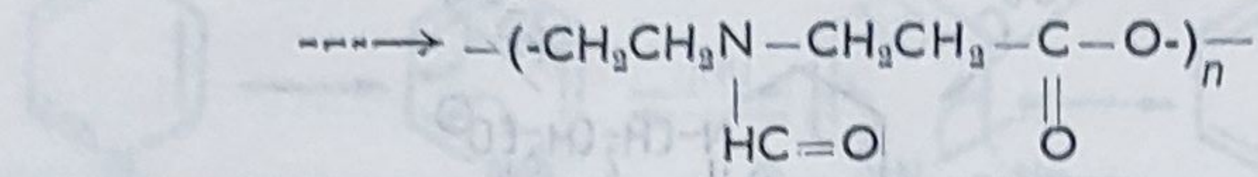


(4—986)

(4—987)

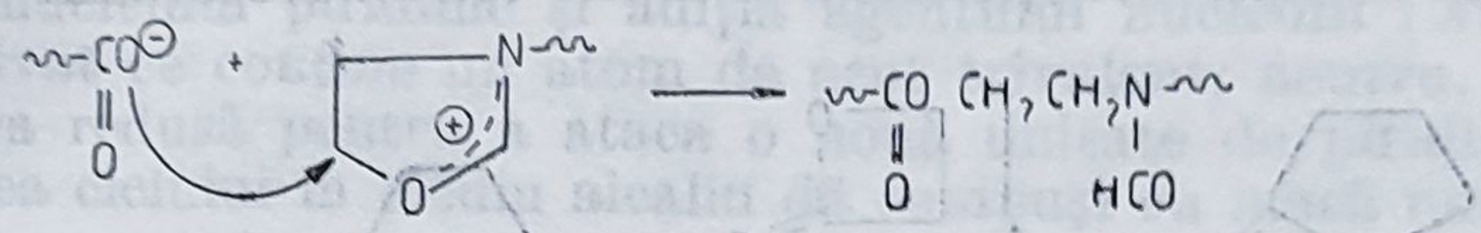
Copoliadiția cicloiminoeterilor cu monomeri electrofili, de exemplu β-propiolactone (βPL), decurge spontan, la contactul celor doi monomeri într-un solvent aprotic [1270, 1273, 1274].





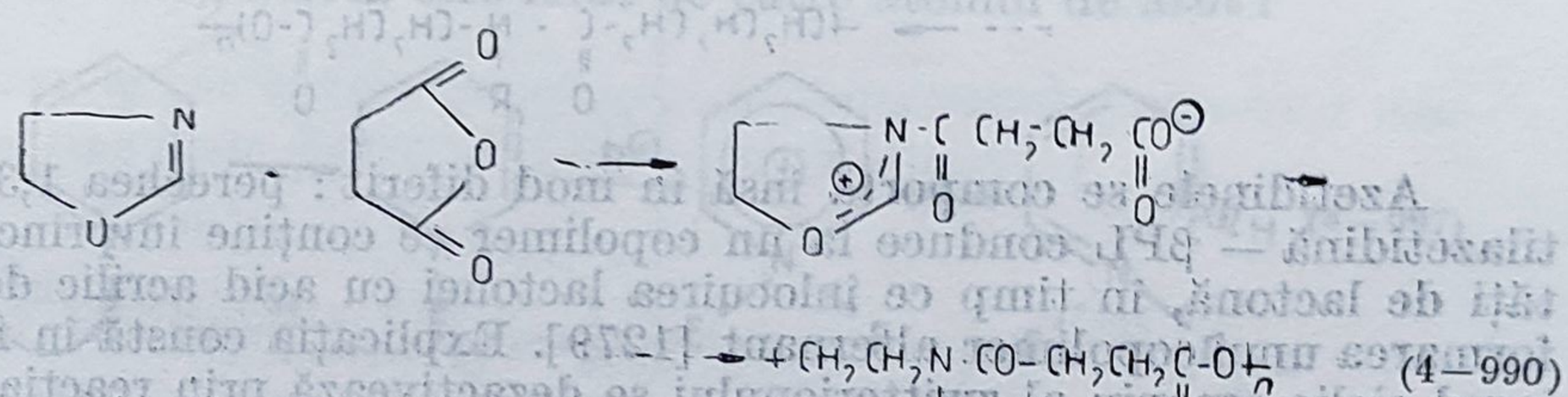
(4—988)

În procesul descris mai sus, ionul oxazoliniu se deschide pentru a forma o unitate de N-formil etilen-imină, prin atacul nucleofil al anionului carboxilat ce aparține unui alt zwitterion :



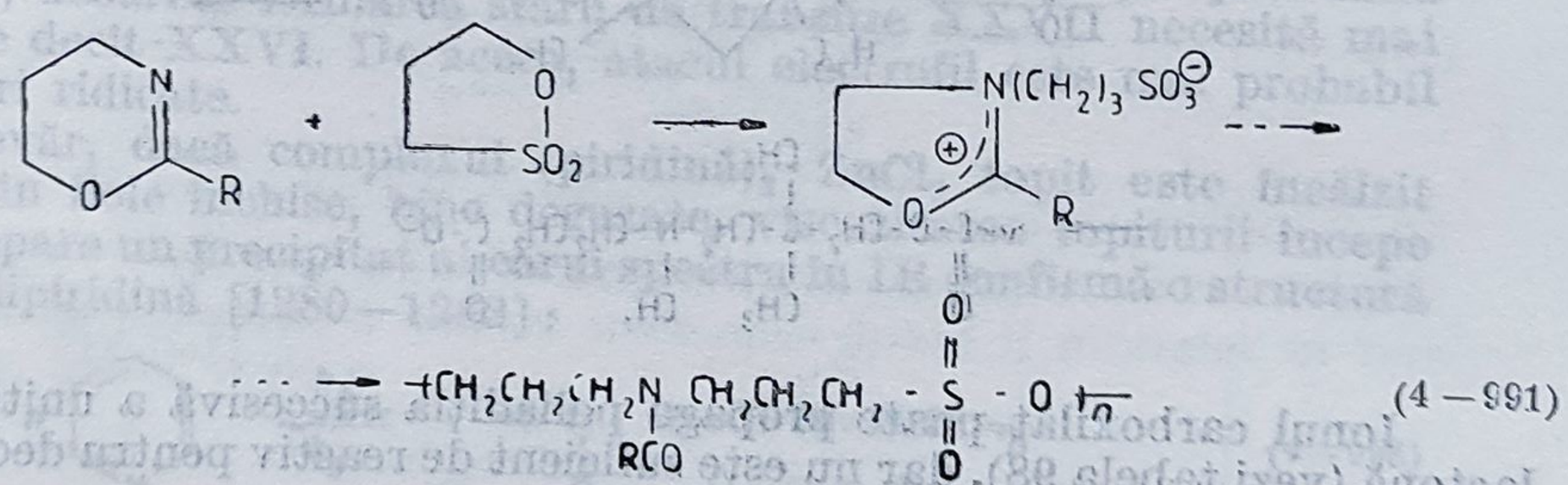
(4—989)

Similar decurge și copoliadiția oxazolinelor *5* (R=H) cu anhidroida succinică (4—990) sau a oxazinei *6* cu lactona acidului 3-hidroxi-1-propan-sulfonic (4—991) :



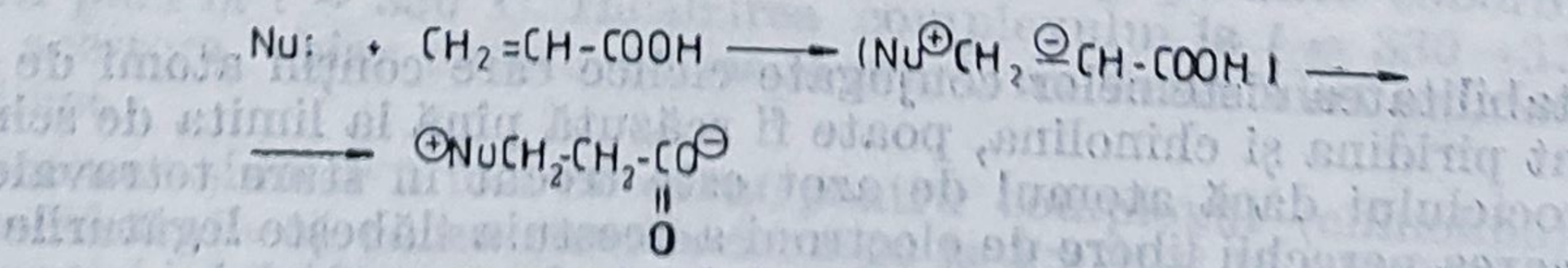
(4—990)

În al doilea caz, intermediarul cheie este un zwitterion oxaziniu sulfonat [1275] :



(4—991)

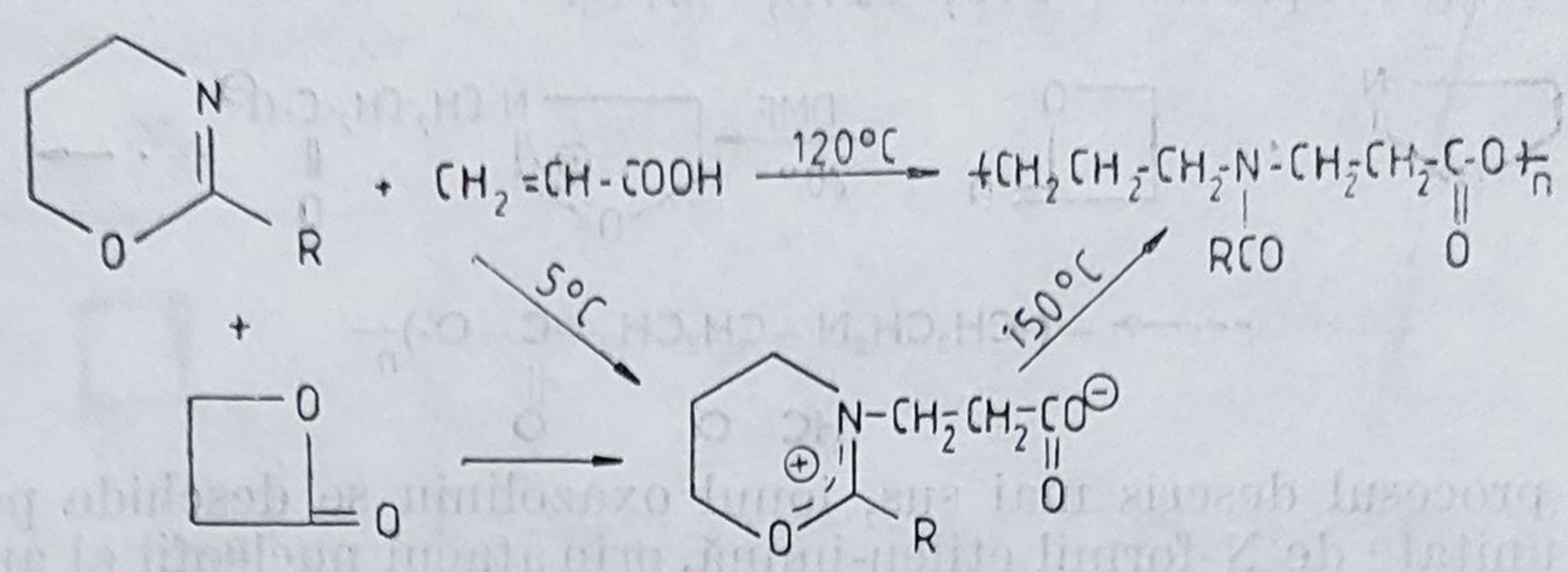
Copoliadiția cicloiminoeterilor și a acidului acrilic decurge prin adiția agentului nucleofil (Nu :) la legătura dublă olefinică a acidului urmată de transferul unui proton :



(4—992)

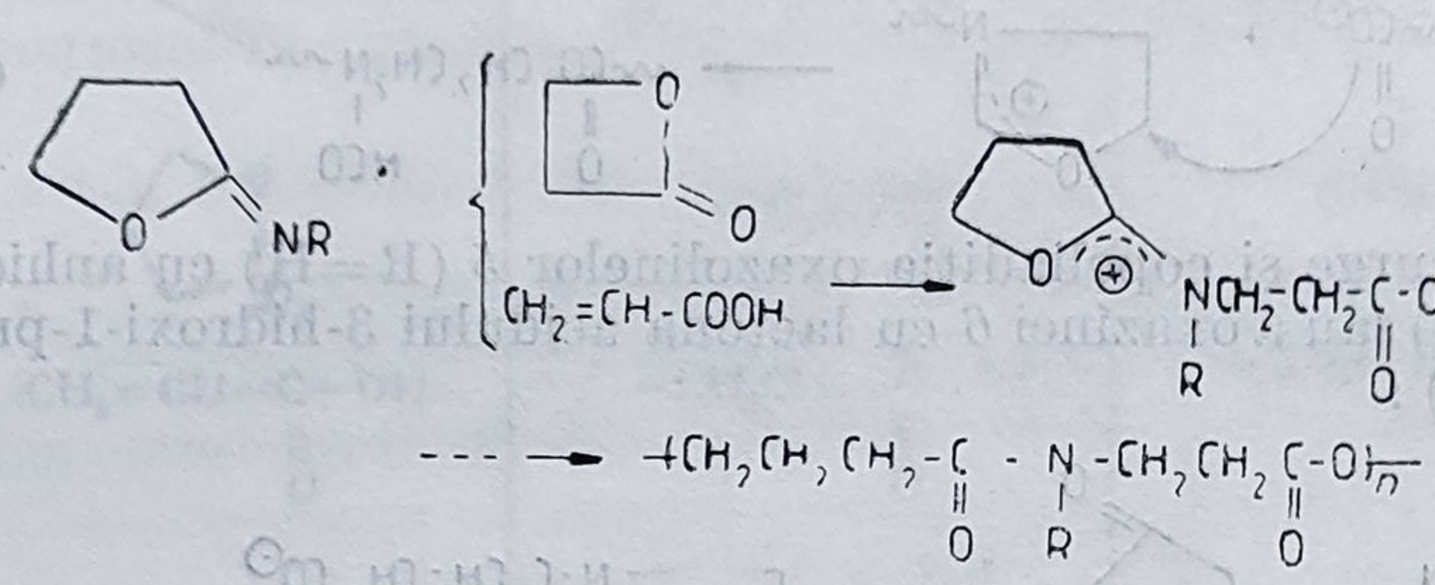
„M. EMINESCU" IAȘI
CHIMIE

În acest fel, la copoliadiția cicloiminoeterilor cu β-propiolactonă sau acid acrilic se obține același produs [1276, 1277]:



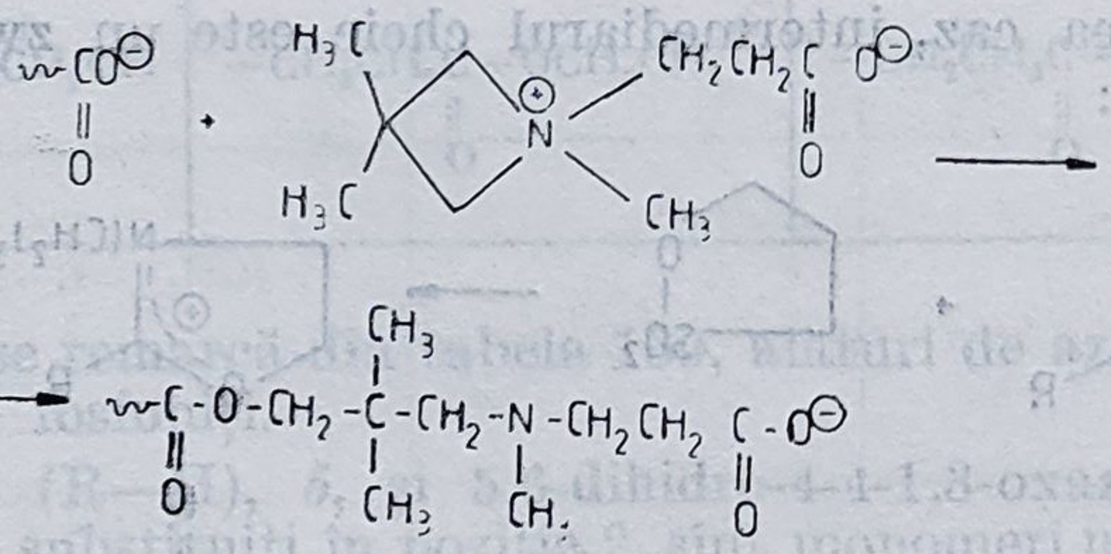
(4—993)

În mod similar reacționează 2-imino-tetrahidrofuranul [1278]:



(4—994)

Azetidinele se comportă însă în mod diferit: perechea 1,3,3,trimetilazetidină — βPL conduce la un copolimer ce conține în principal unități de lactonă, în timp ce înlocuirea lactonei cu acid acrilic determină formarea unui copolimer alternant [1279]. Explicația constă în faptul că ionul ciclic amoniu al zwitterionului se dezactivează prin reacția cu ionii carboxilat din sistem:



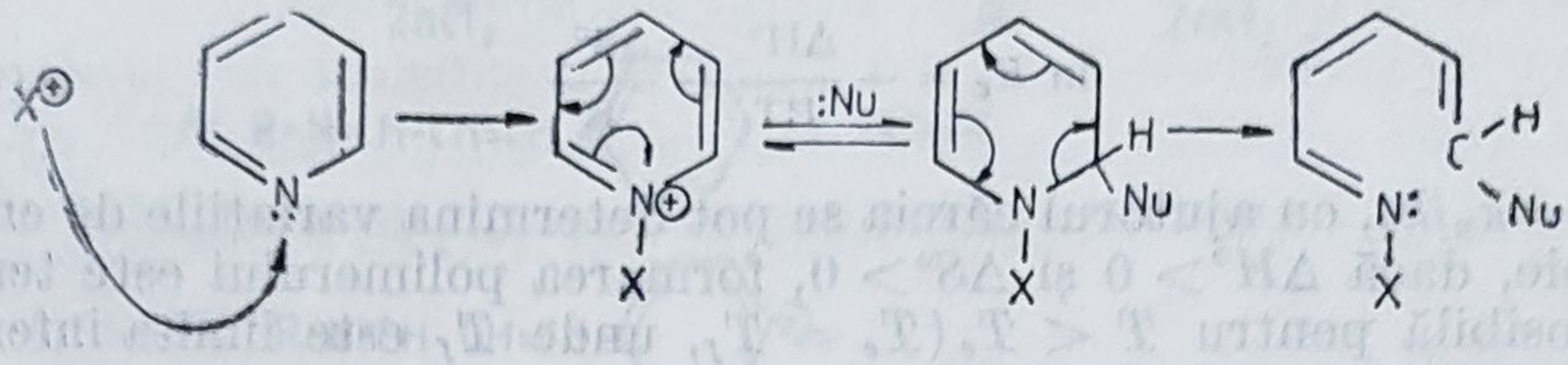
(4—995)

Ionul carboxilat poate propaga poliadiția succesivă a unităților de lactonă (vezi tabela 98), dar nu este suficient de reactiv pentru declanșarea polimerizării acidului acrilic.

4.4.4. Poliadiția heterociclurilor aromate cu azot

Stabilitatea sistemelor conjugate ciclice care conțin atomi de azot, cum sînt piridina și chinolina, poate fi scăzută pînă la limita de scindare a heterociclului dacă atomul de azot este trecut în stare tetravalentă: imobilizarea perechii libere de electroni a acestuia slăbește legăturile azot-carbon din nucleu crescînd potențialul de desfacere a ciclului.

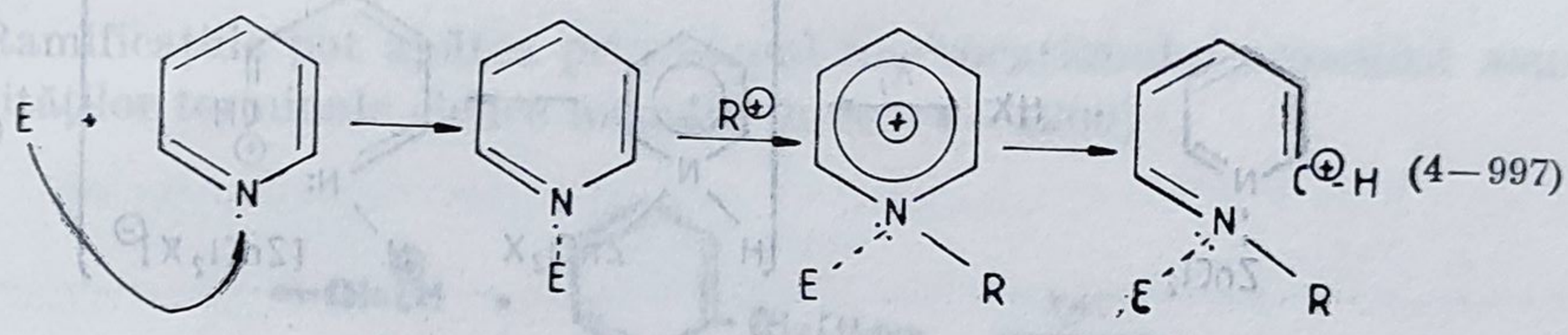
Poliadiția oricărui compus ciclic necesită formarea prin scindarea ciclului a unui centru activ capabil să determine deschiderea unei noi unități de monomer, respectiv refacerea centrului activ. Evident această condiție nu este satisfăcută dacă sărurile piridiniu reacționează cu agenți nucleofili care de regulă sînt adiționați în poziția α față de atomul de azot :



(4—996)

Deschiderea nucleului piridinic și adiția agentului nucleofil (Nu :) conduc la un derivat ce conține un atom de azot trivalent, neutru, cu nucleofilicitate prea redusă pentru a ataca o nouă unitate de piridină. De aceea, desfacerea ciclului în mediu alcalin dă compuși cu masă moleculară mică.

În cazul unui atac electrofil ($R^{\oplus}$) asupra unui complex al piridinei (sau chinolinei) cu acizi Lewis (E, care blochează perechea de electroni de la atomul de azot), acesta este fixat de către atomul de azot :

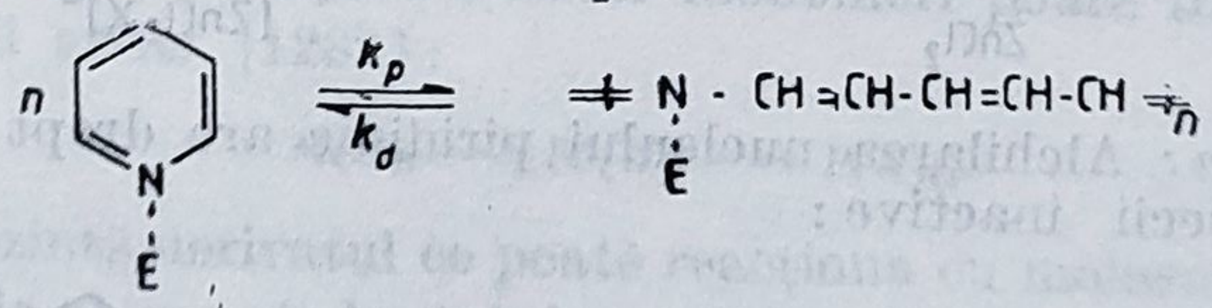


(4—997)

Drept rezultat, desfacerea nucleului conduce la formarea unui carbocation suficient de activ spre a asigura propagarea poliadiției prin atac electrofil asupra altei unități de monomer complexate.

Reacția (4—997) este sub aspect cinetic mult mai puțin probabilă decît (4—996) deoarece formarea stării de tranziție XXVII necesită mai multă energie decît XXVI. De aceea, atacul electrofil este mai probabil la temperaturi ridicate.

Într-adevăr, dacă complexul (piridină)$_2 \cdot ZnCl_2$ topit este încălzit la $t > 380°$ C în fiole închise, bine degazate, vîscozitatea topiturii începe să crească și apare un precipitat al cărui spectru în IR confirmă o structură lineară de polipiridină [1280—1282] :



(4—998)

Adăugarea agenților protici (H_2O, HCl, H_3PO_4) permite coborîrea temperaturii pînă la $t \sim 330°$ C. Încălzirea complexului la $t = 330—370°$ în absența acestora, chiar pentru perioade mari, nu determină polimerizarea piridinei.

Un fenomen similar a fost observat pentru complexul (chinolină)$_2 \cdot ZnCl_2$, cu diferența că polimerizarea decurge la $t > 310°$ în absența inițiatorilor protici și la 250—300° C în prezența acestora [1280].

Poliadiţia piridinei (şi a chinolinei) este caracterizată de valori pozitive ale entropiei şi entalpiei de încatenare. Scriind la echilibru

$$T_e = \frac{\Delta H^\circ}{S^\circ + R \ln [M]_e} \qquad (4-999)$$

şi ecuaţia Van't Hoff,

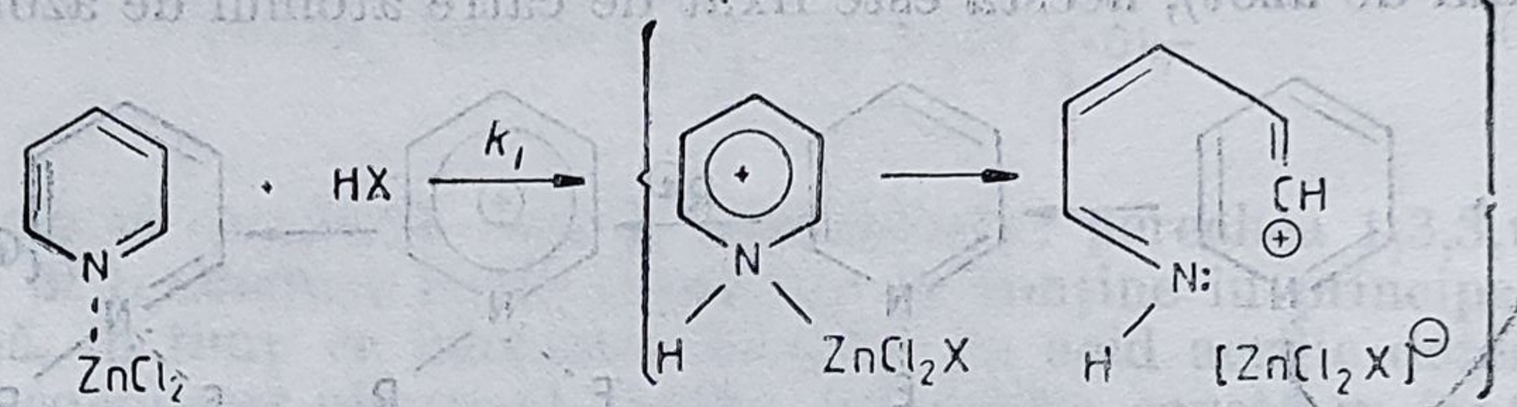
$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad (4-1000)$$

unde $K_e = k_p/k_d$, cu ajutorul căreia se pot determina variaţiile de entalpie şi entropie, dacă $\Delta H^\circ > 0$ şi $\Delta S^\circ > 0$, formarea polimerului este termodinamic posibilă pentru $T < T_e$ ($T_e = T_f$, unde T_f este limita inferioară, T_{floor} de „podea", vezi şi 4.1.3.2).

Temperaturile limită T_f pentru piridină şi chinolină, în conformitate cu ec. (4—999), sînt ~ 300° C şi respectiv ~ 240° C [1280].

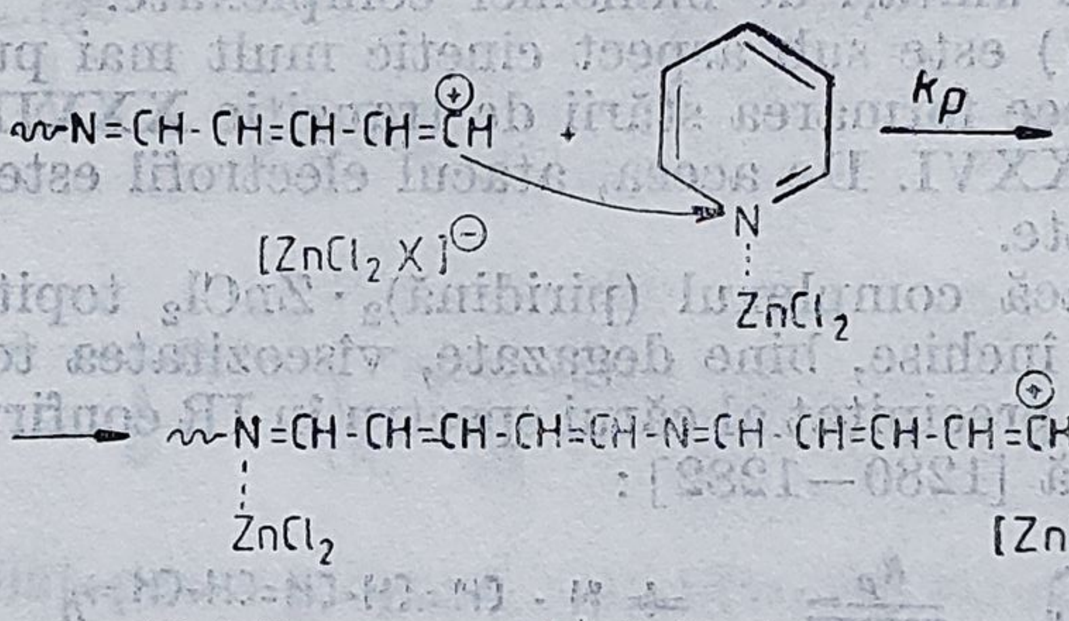
Kargin şi Kabanov [1281] au propus următoarea secvenţă de ecuaţii care descriu poliadiţia piridinei (pentru simplificare se consideră o singură unitate de piridină complexată cu $ZnCl_2$):

Iniţierea:



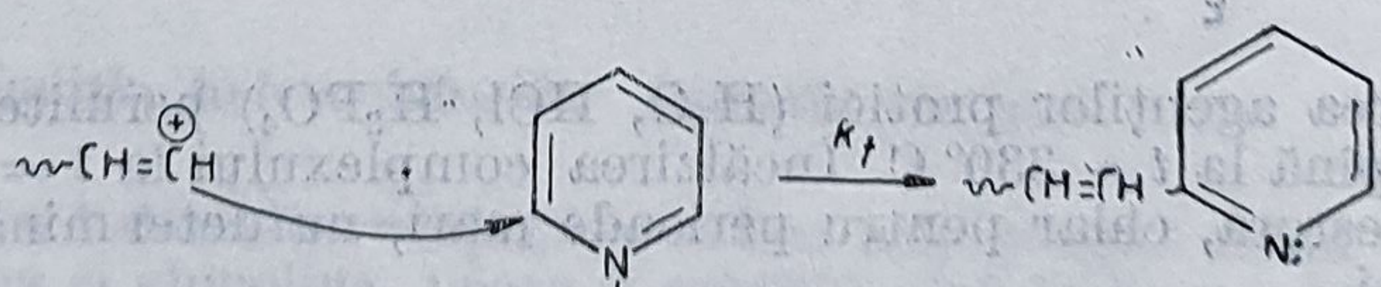
(4—1001)

Propagarea: Ionul carbeniu atacă o nouă unitate de monomer complexată, cu refacerea capătului activ:



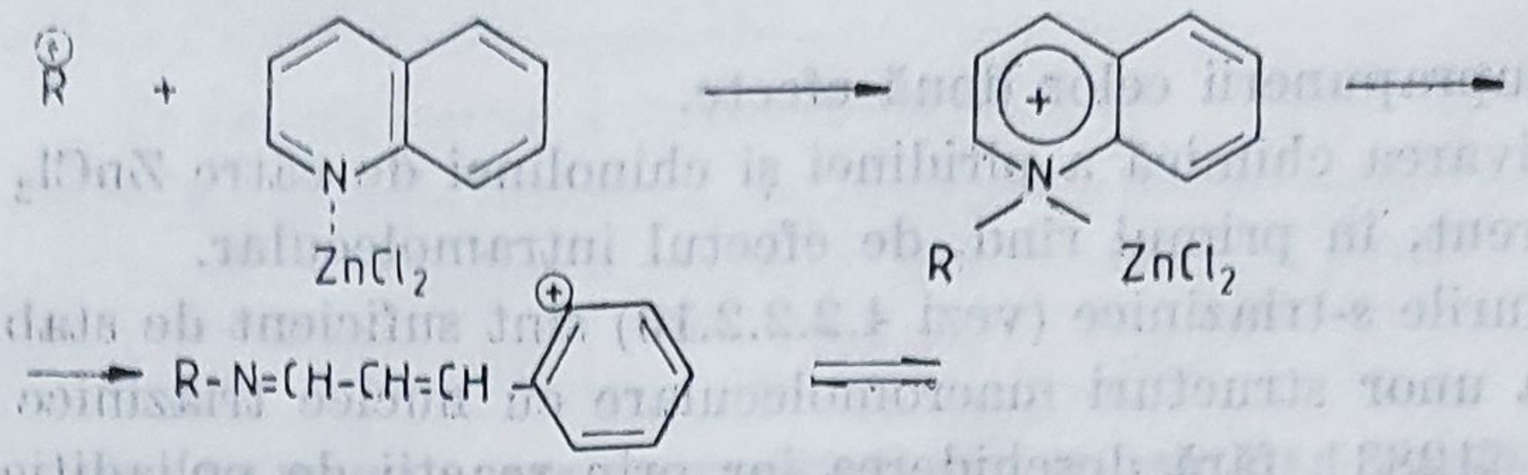
(4—1002)

Terminarea: Alchilarea nucleului piridinic are drept rezultat formarea unor specii inactive:



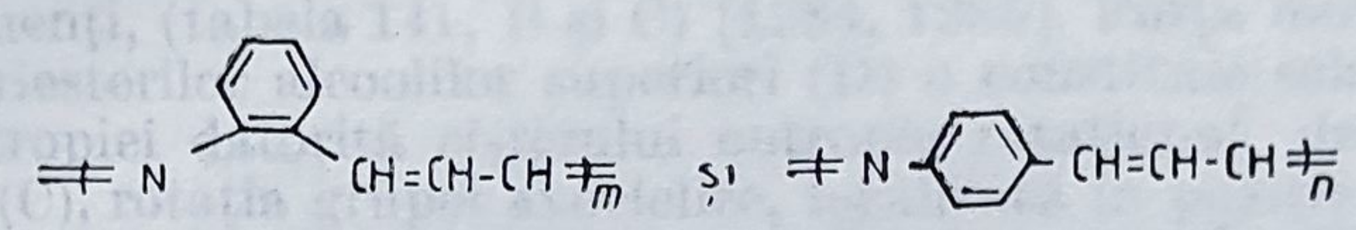
(4—1003)

Poliadiţia chinolinei poate fi reprezentată printr-un set similar de reacţii:

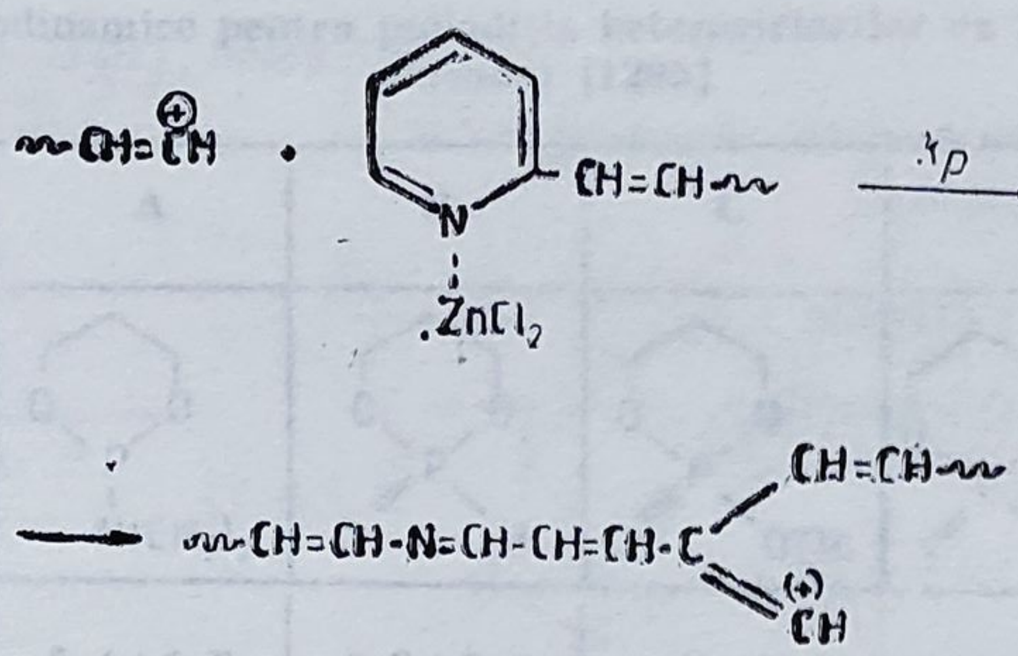


(4—1004)

Echilibrul stabilit în urma transferului de hidrogen din *para* în *orto* (4—1003) se regăsește în polimer, în două tipuri de unităţi structurale încatenate:



Ramificaţiile pot apărea prin atacul macrocationului crescător asupra unităţilor terminale ciclice formate în ec. (4—1200):



(4—1005)

Poliadiţia heterociclurilor aromate ce conţin azot complexat cu $ZnCl_2$ reprezintă un exemplu de polimerizare a monomerilor activaţi chimic. Procesul de poliadiţie a acestor monomeri poate fi formulat în termeni generali astfel [1282]:

$$M(X)_i \longrightarrow R^*(X)_i \longrightarrow P(X)_k, \qquad (4-1006)$$

unde X reprezintă derivatul ce poate reacţiona cu moleculele de monomer M, cu centrele active ale lanţului crescător R^*, sau cu unităţile de polimer formate, P_i.

Reacţia dintre M şi X, conducînd la creşterea conversiei, reprezintă o reacţie activată chimic, iar monomerul este ulterior activat chimic. Activarea chimică a monomerului se poate datora:

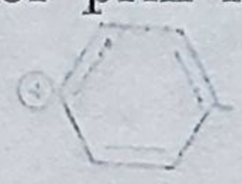
1. redistribuţiei densităţii electronice în legăturile intramoleculare, ca urmare a reacţiei dintre M şi X (efect intramolecular);

2. schimbării caracterului legăturilor intermoleculare a moleculelor reactante ce conduce la orientarea reciproc-favorabilă (efect intermolecular);

3. suprapunerii celor două efecte.

Activarea chimică a piridinei și chinolinei de către $ZnCl_2$ este cauzată aparent, în primul rînd, de efectul intramolecular.

Ciclurile *s*-triazinice (vezi 4.2.2.2.10) sînt suficient de stabile pentru realizarea unor structuri macromoleculare cu nuclee triazinice pe lanțul principal [1283], fără deschiderea lor prin reacții de poliadiție.



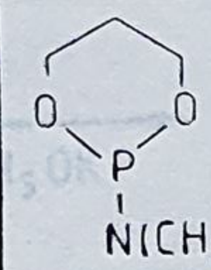
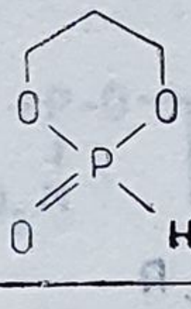
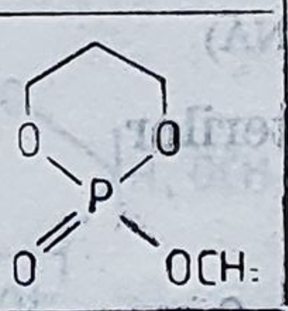
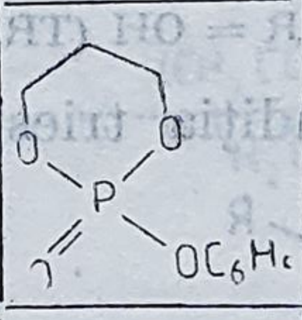
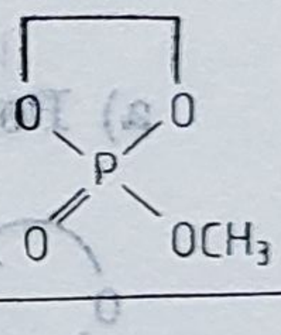
4.5. POLIADIȚIA HETEROCICLURILOR CU FOSFOR

O gamă largă de cicluri ce conțin atomi de fosfor se poate încatena prin reacția de poliadiție [1284—1294] sau copoliadiție ([1295, 1296].

Entalpia și entropia de polimerizare pentru triesterii cu 6 termeni în ciclu, 2-alcoxi-2-oxo-1,3,2-dioxan fosforinani, au valori diferite funcție de substituenți, (tabela 141, B și C) [1284, 1285]. Forța motrice de încatenare a triesterilor alcoolilor superiori (D) o constituie schimbarea pozitivă a entropiei datorită cîștigului entropic rotațional, deoarece în unii monomeri (C), rotația grupei exociclice, localizată în poziție axială, poate fi împiedicată de atomii de hidrogen axiali din grupele CH_2 [1285]. De

Tabela 141

Date termodinamice pentru poliadiția heterociclurilor cu fosfor cu șase termeni [1285]

Monomer	A	B	C	D	E
					
ΔH^0_{SS} kJ/mol	5,4±1,6	6,3±0,8	−2,9±2,1	5,9±2,5	−14,0
ΔS^0_{SS} J/mol·K	23±6	19±3	−12±6	11±6	

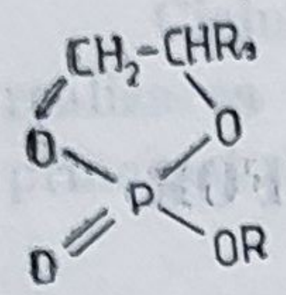
exemplu, datorită acestor împiedicări, poliadiția fosforamidatului (A) sau a 2-hidro-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinanului (B) decurge mai repede cu cîteva ordine de mărimea decît cea a triesterilor (C) și (D).

Entalpia de încatenare a heterociclurilor cu fosfor conținînd 5 termeni, de exemplu 2-metoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolanul, este mult mai negativă (tabela 141, E) și apropiată de valoarea determinată pentru hidroliza acestor monomeri.

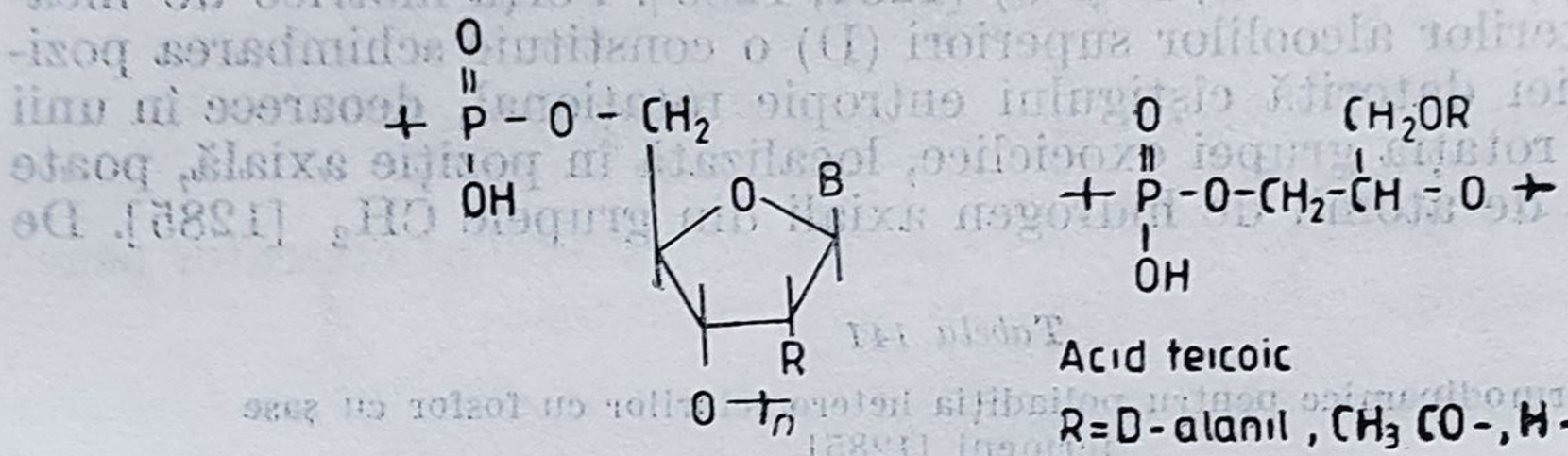
Poliadiția di- și triesterilor de acest tip decurge anionic sau pseudoanionic, avînd în unele cazuri caracter viu. Buni inițiatori s-au dovedit a fi alcoxizii de aluminiu [1285], derivații de alchil aluminiu și compușii organomagnezieni [1286]. Tabela 142 prezintă date privind poliadiția 2-alcoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolanilor (fosfați ciclici cu 5 termeni).

Tabela 142

Poliadiția 2-alcoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolanilor [1286]

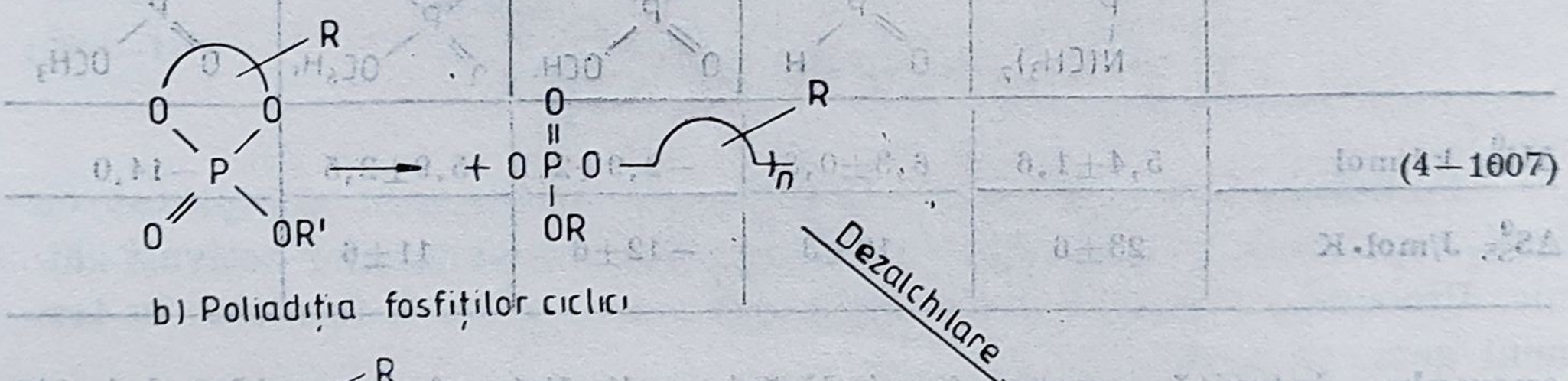
Monomer	R	R_1	Inițiator	Solvent	Temp., °C	$\overline{M}_n$
	CH_3	H	$(C_5H_5)_2Mg$	CH_2Cl_2	−20°C	$1,5\times10^5$
	C_2H_5	H	$(C_5H_5)_2Mg$	CH_2Cl_2	25	$4,7\times10^4$
	C_2H_5	CH_2Cl	$(i-C_4H_9)_3Al$	fără	25	$1,2\times10^4$
	C_6H_5	H	$(i-C_4H_9)_3Al$	fără	25	$1,5\times10^4$

Penczek și col. [1286—1291] au elaborat următoarea schemă generală de poliadiție a heterociclurilor cu fosfor pentru sinteza unor modele de biopolimeri analogi acizilor nucleici și acizilor teicoici :



B = Bază purinică sau pirimidinică
R = H(DNA)
sau
R = OH (TRNA)

a) Poliadiția triesterilor

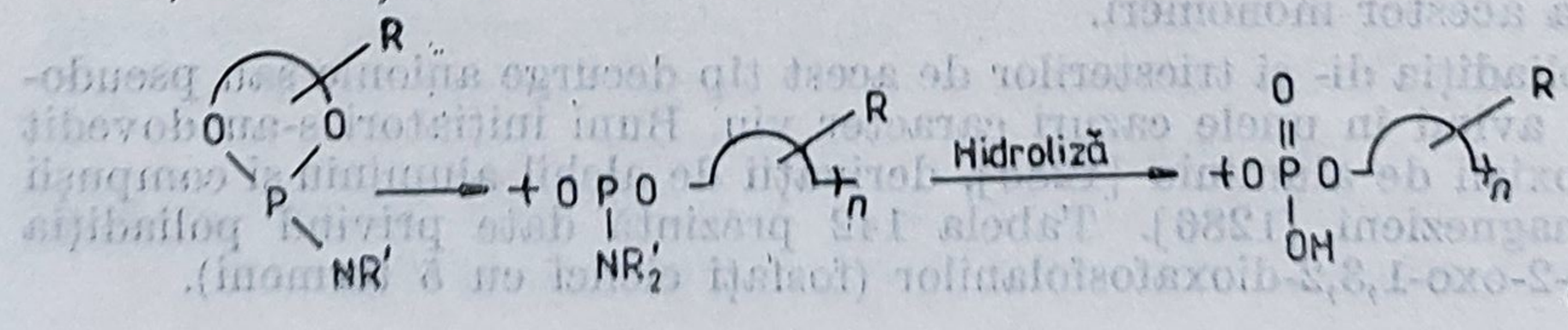


(4—1007)

b) Poliadiția fosfiților ciclici

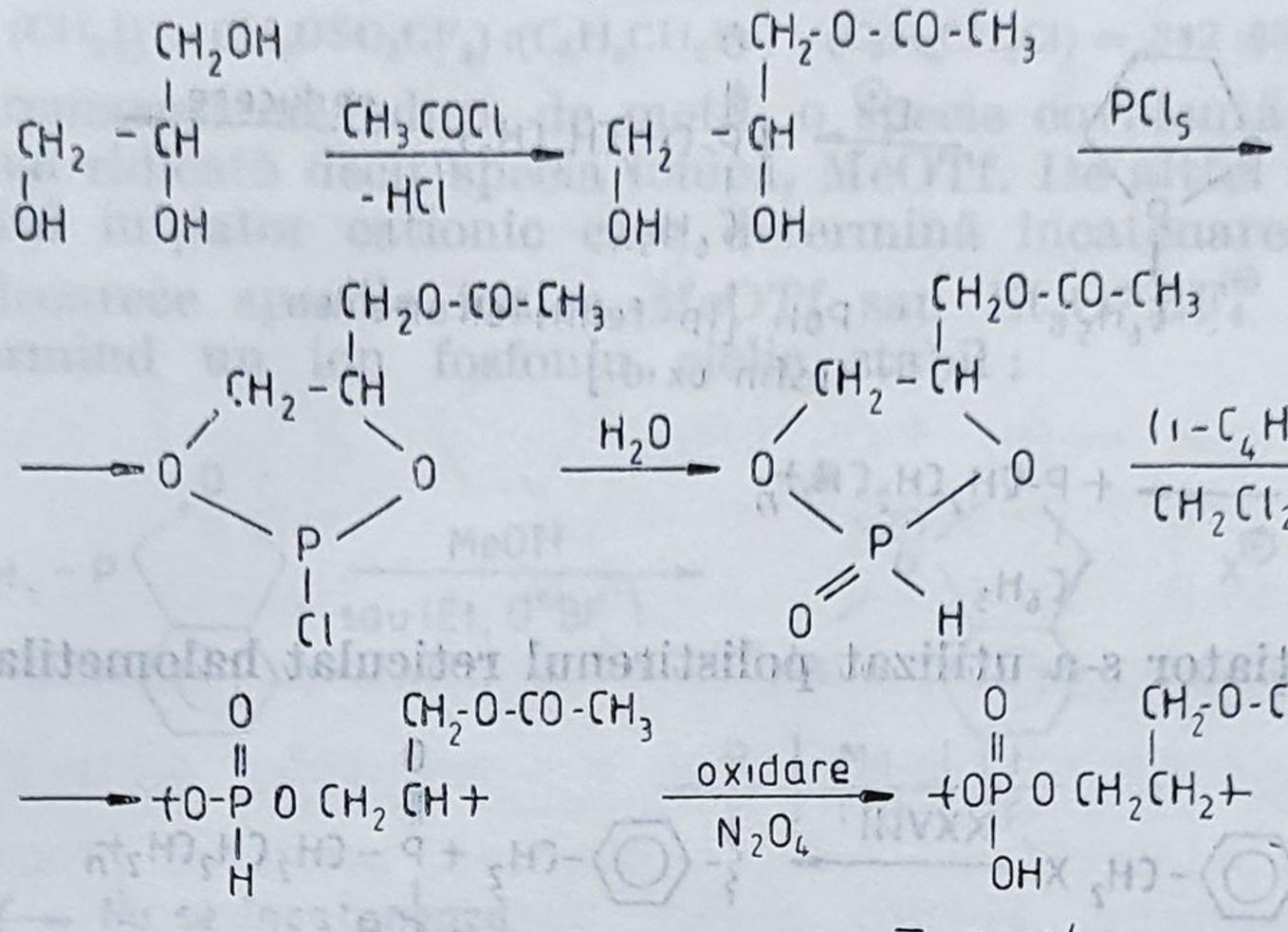
(4—1008)

c) Poliadiția fosforamiditei



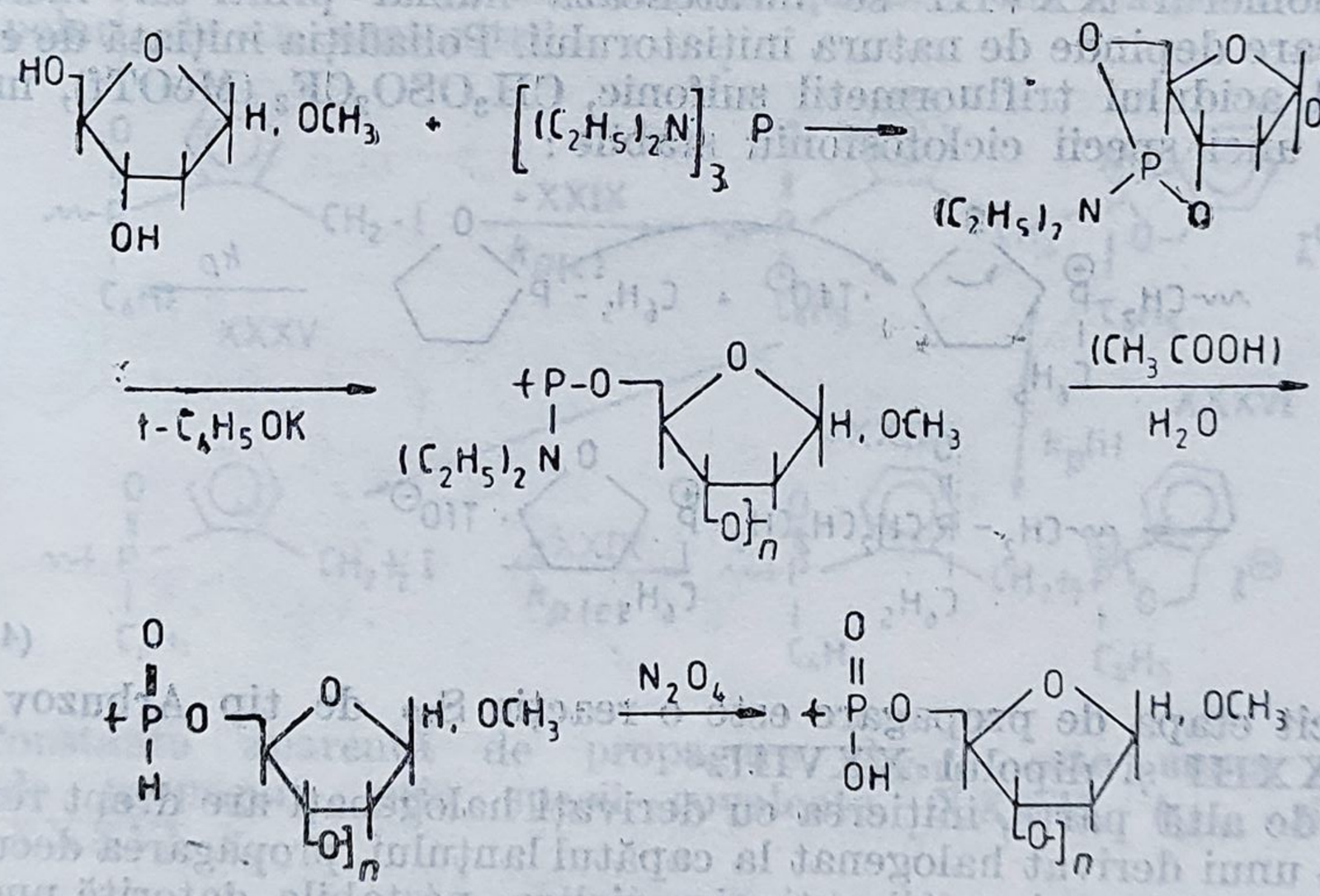
(4—1009)

Sinteza poli(1,2-glicerin fosfatului), cel mai simplu analog al acidului teicoic (constituent al peretelui celular, în particular la unele bacterii) poate fi descrisă astfel [1286, 1289]:



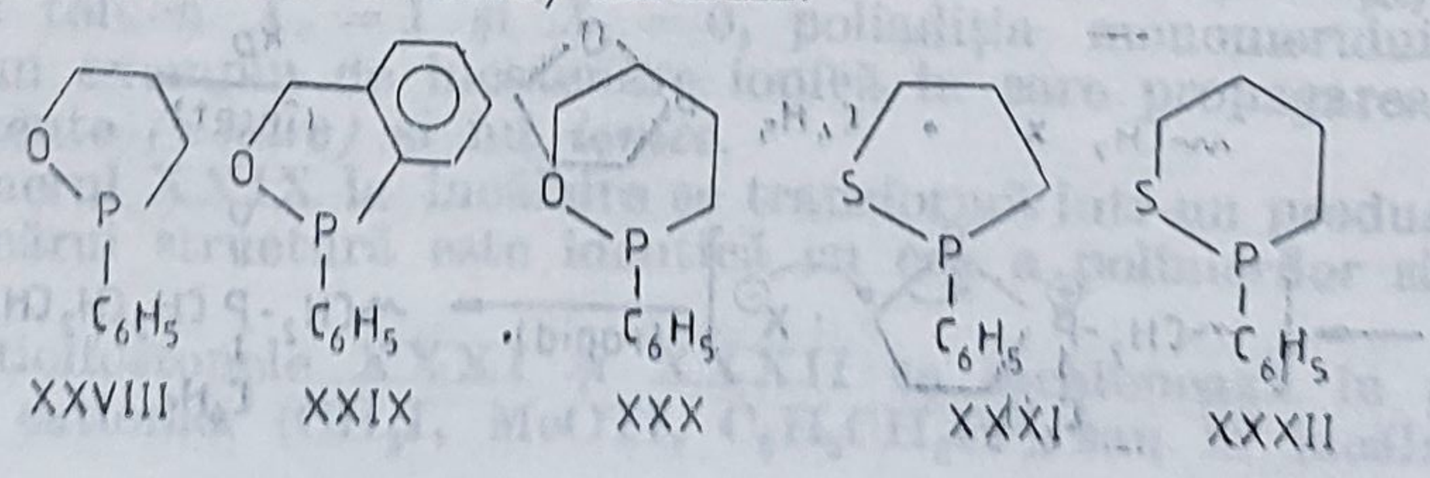
(4—1010)

Pentru prepararea polialchilfosfaților, modele pentru acizii nucleici, autorii au propus reacțiile [1286, 1290]:



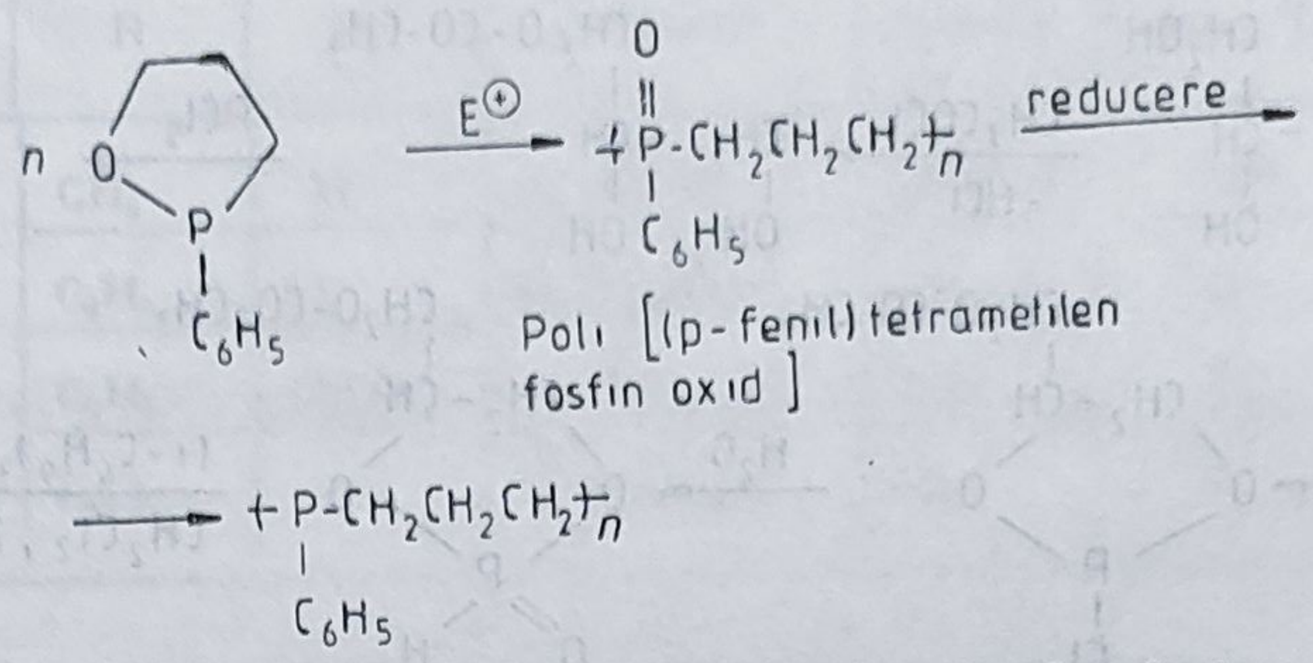
(4—1011)

Kobayashi [1292—1294] a studiat încatenarea deoxofostonelor (fosfiniților ciclici, în care atomul de fosfor este trivalent) XXVIII—XXX și a deoxotiolfostonelor XXXI, XXXII.



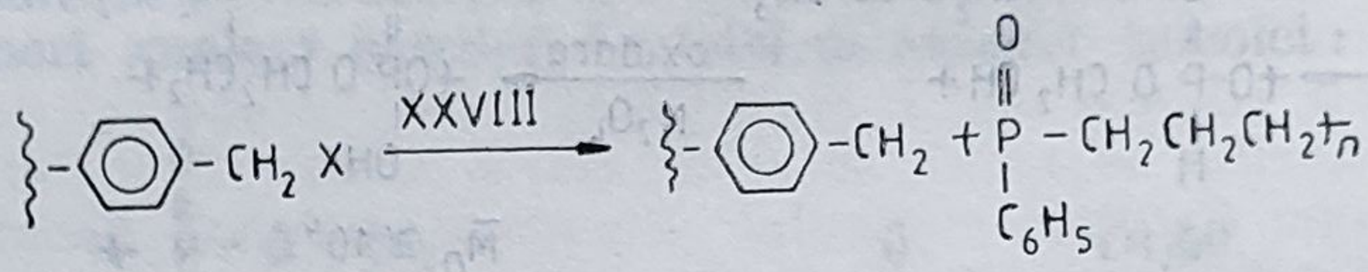
XXVIII XXIX XXX XXXI XXXII

Poliadiţia cationică a deoxofostonelor în prezenţa agenţilor electrofili $E^{\oplus}$ conduce exclusiv, printr-o reacţie de tip Arbuzov, la poli(fosfin oxizi), în care atomul de fosfor este pentavalent :



(4—1012)

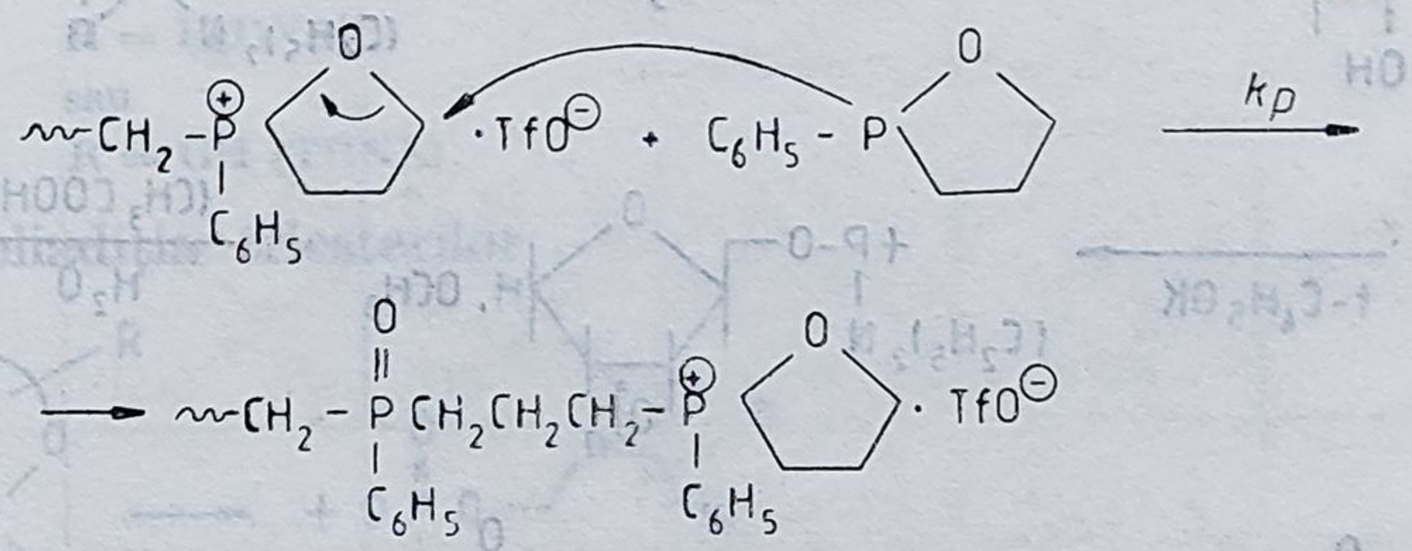
Drept iniţiator s-a utilizat polistirenul reticulat halometilat :



(4—1013)

materialul format avînd capacitatea de chelatizare a ionilor metalelor grele $UO_2^{\oplus}$, $Th^{4\oplus}$ şi $Pd^{2\oplus}$.

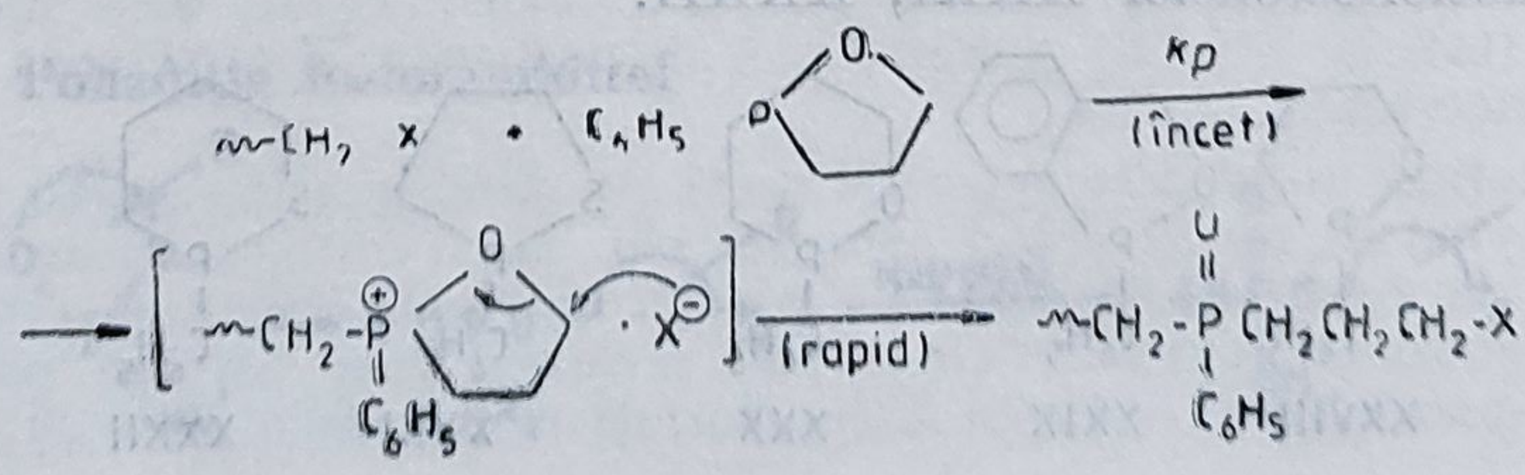
Monomerul XXVIII se încatenează numai printr-un mecanism cationic care depinde de natura iniţiatorului. Poliadiţia iniţiată de esterul metilic al acidului trifluormetil sulfonic, $CH_3OSO_2CF_3$ (MeOTf), implică formarea unei specii ciclofosfoniu stabile :



(4—1014)

astfel încît etapa de propagare este o reacţie S_{N^2} de tip Arbuzov între ionul XXXIII şi dipolul XXVIII.

Pe de altă parte, iniţierea cu derivaţi halogenaţi are drept rezultat formarea unui derivat halogenat la capătul lanţului, propagarea decurgînd prin intermediul unei specii cationice ciclice, nestabile, datorită nucleofilicităţii ridicate a contraionului X^-, care este trecută printr-o reacţie intramoleculară de tip Arbuzov, într-o unitate de fosfin-oxid :

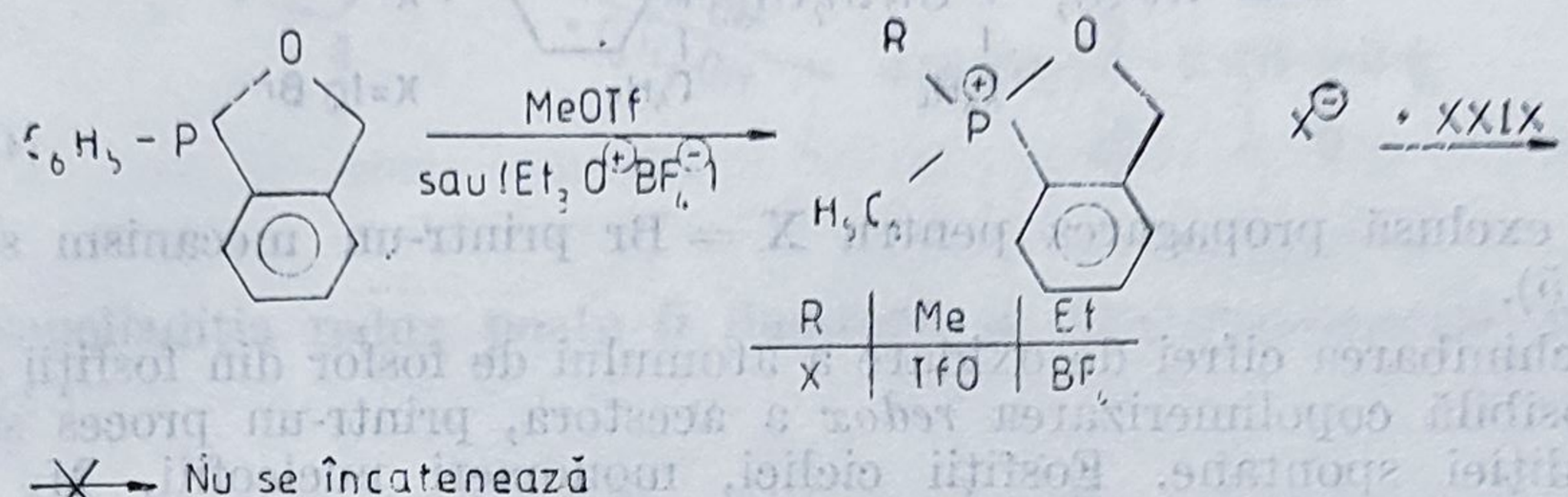


(4—1015)

Valorile constantei de viteză, k_p, depind foarte mult de natura contraionului derivat din inițiator. Astfel, pentru poliadiția monomerului XXVIII (XXX) în benzonitril la 50° s-a stabilit următoarea ordine:

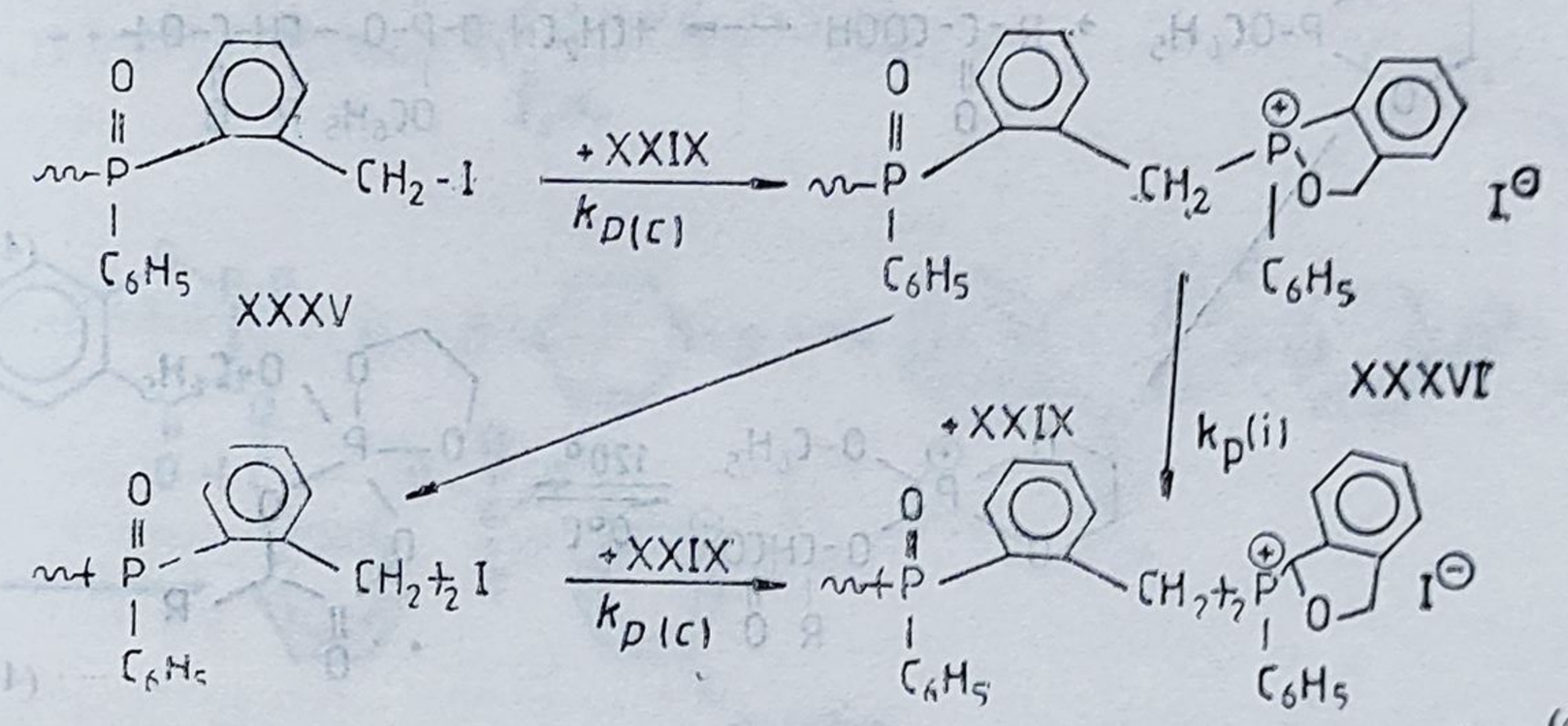
$$(CH_3I) : (CH_2OSO_2CF_3) : (C_6H_5CH_2Br) : (C_6H_5CH_2Cl) = 842 : 654 : 88 : 1$$

De remarcat că iodura de metil, o specie covalentă, prezintă reactivitate mai ridicată decît specia ionică, MeOTf. De altfel CH_3I este practic singurul inițiator cationic care determină încatenarea monomerului XXIX, deoarece speciile ionice MeOTf sau $Et_3O^{\oplus}BF_4^{\ominus}$ reacționează cu acesta formînd un ion fosfoniu ciclic stabil:



(4—1016)

Kobayashi [1292] a propus următorul mecanism pentru inițierea cu CH_3I, specificînd că speciile ionice implicate sînt stabile doar în solvenți polari, de ex. acetonitril:



(4—1017)

Constanta aparentă de propagare, $k_{p(ap)}$, este suma constantelor de propagare prin specii covalente XXXV, $k_{p(c)}$, și specii ionice XXXVI, $k_{p(i)}$:

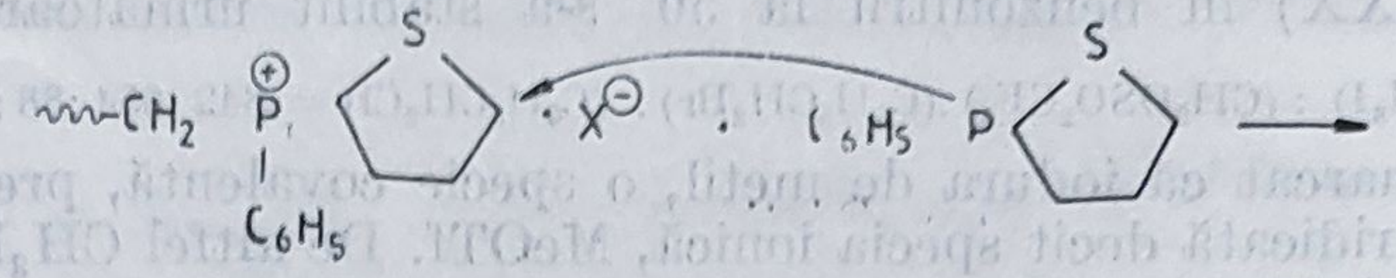
$$k_{p(ap)} = -k_{p(c)} \cdot X_c + k_{p(i)} \cdot X_i \qquad (4—1018)$$

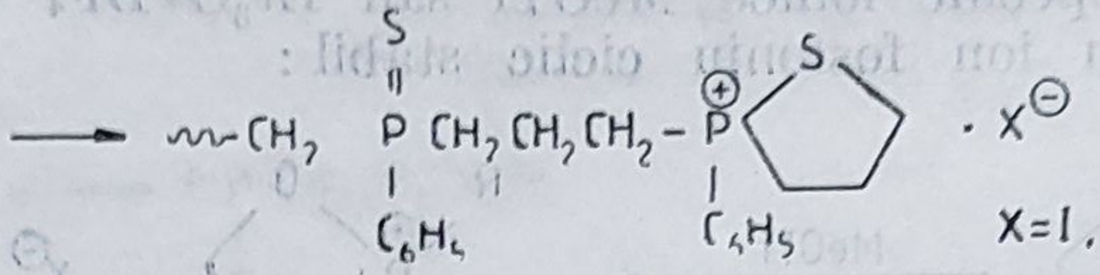
unde X_c și X_i reprezintă fracțiile molare ale celor două specii $X_c + X_i = 1$. În toluen $k_{p(i)} = 0$ iar $k_{p(c)}$ (acetonitril) $> k_{p(c)}$ toluen. Deoarece în toluen $X_c = 1$ și $X_i = 0$, poliadiția monomerului XXIX reprezintă un exemplu de încatenare ionică în care propagarea implică specii covalente *(neutre)* și nu *ionice*.

Monomerul XXIX la încălzire se transformă într-un produs ($\overline{M}_n \sim 5200$) a cărui structură este identică cu cea a polimerilor sintetizați ionic.

Deoxotiolfostonele XXXI și XXXII se încatenează în prezența inițiatorilor cationici (CH_3I, MeOTf, $C_6H_5CH_2Br$) sau la încălzire ($t >$

> 150° C). Propagarea poliadiției presupune implicarea speciilor ionice:

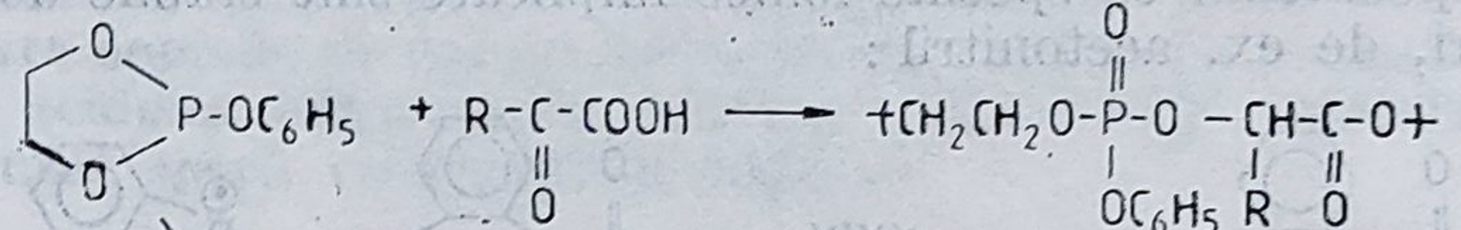




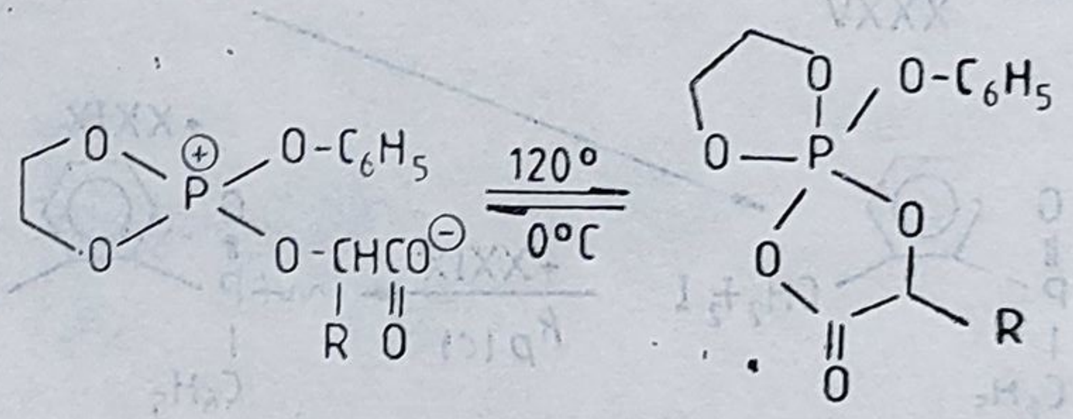
(4—1019)

nefiind exclusă propagarea pentru X = Br printr-un mecanism similar (4—1015).

Schimbarea cifrei de oxidare a atomului de fosfor din fosfiții ciclici face posibilă copolimerizarea *redox* a acestora, printr-un proces similar copoliadiției spontane. Fosfiții ciclici, monomeri nucleofili, M_N (vezi tabela 138) se combină cu α-ceto-acizii, M_E, la temperaturi ridicate ($t >$ > 120° C) prin intermediul unui zwitterion [1295, 1296]:



(4—1020)



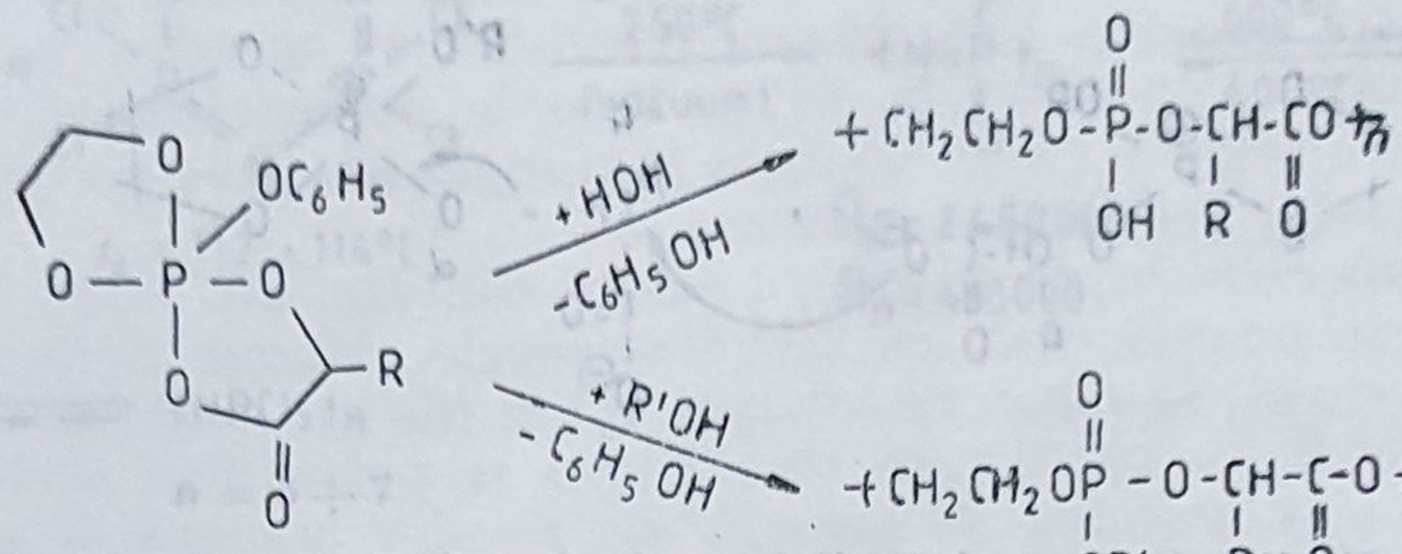
(4—1021)

La temperaturi joase, $t \sim 0$°C, se formează practic cantitativ un spiro-derivat, acil pentaoxifosforan, care, refăcînd la temperaturi ridicate zwitter-ionul, trece apoi într-un copolimer alternant. Agentul oxidant, α-ceto-acidul, s-a redus la o unitate de ester a unui α-hidroxiacid în timp ce fosfitul ($P^{3\oplus}$) s-a oxidat la fosfat ($P^{5\oplus}$). Saegusa [1295] a denumit acest proces *copolimerizare redox* deoarece M_E se reduce iar M_N se oxidează.

Termenul de *polimerizare redox* se utilizează impropriu la polimerizarea *radicalică* în care radicalii inițiatori apar printr-un proces redox (de exemplu, sistemul $Fe^{2\oplus}/H_2O$). Acest tip de polimerizare radicalică, larg utilizată în practică pentru conducerea procesului la temperaturi joase, ar trebui denumit corect „polimerizare radicalică inițiată de sisteme redox" [1296].

Acilpentaoxifosforanul, format în (4—1021), este foarte reactiv și se încatenează sub acțiunea agenților nucleofili. De exemplu, reacționează cu apa printr-un proces de „poli(adiție-condensare)" hidrolitică (4—1022)

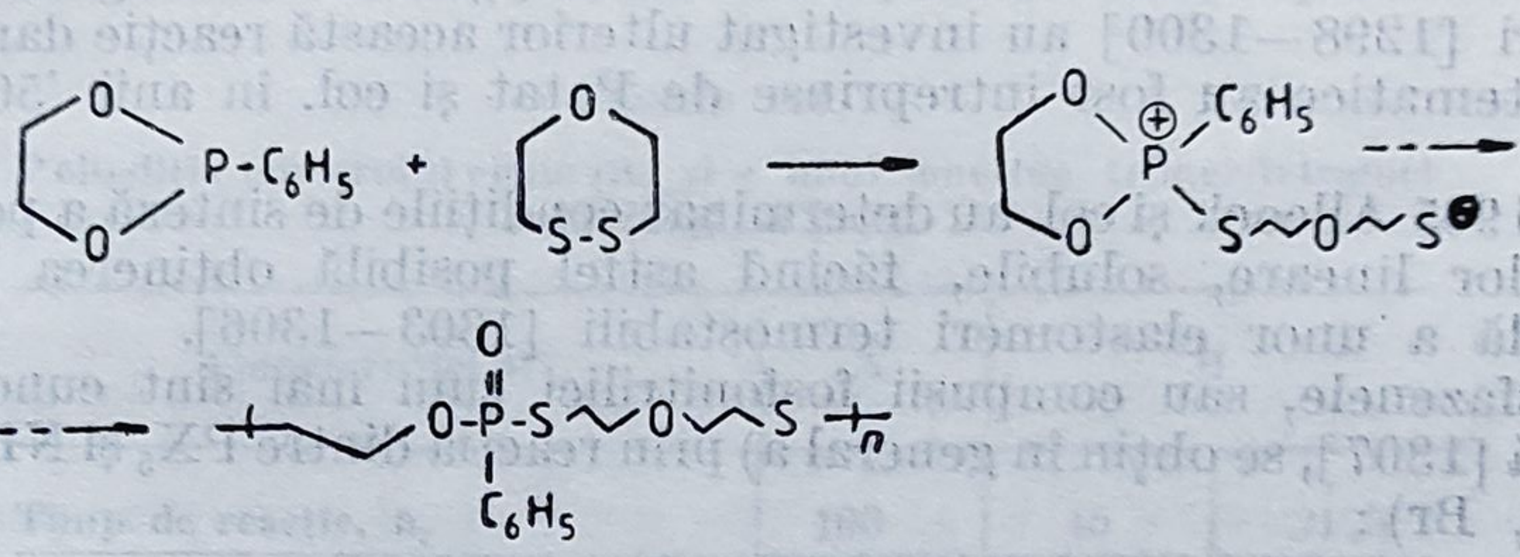
sau cu alcoolii, prin "poli(adiţie-condensare)" alcoolitică (4—1023), în ambele cazuri eliminîndu-se fenol :



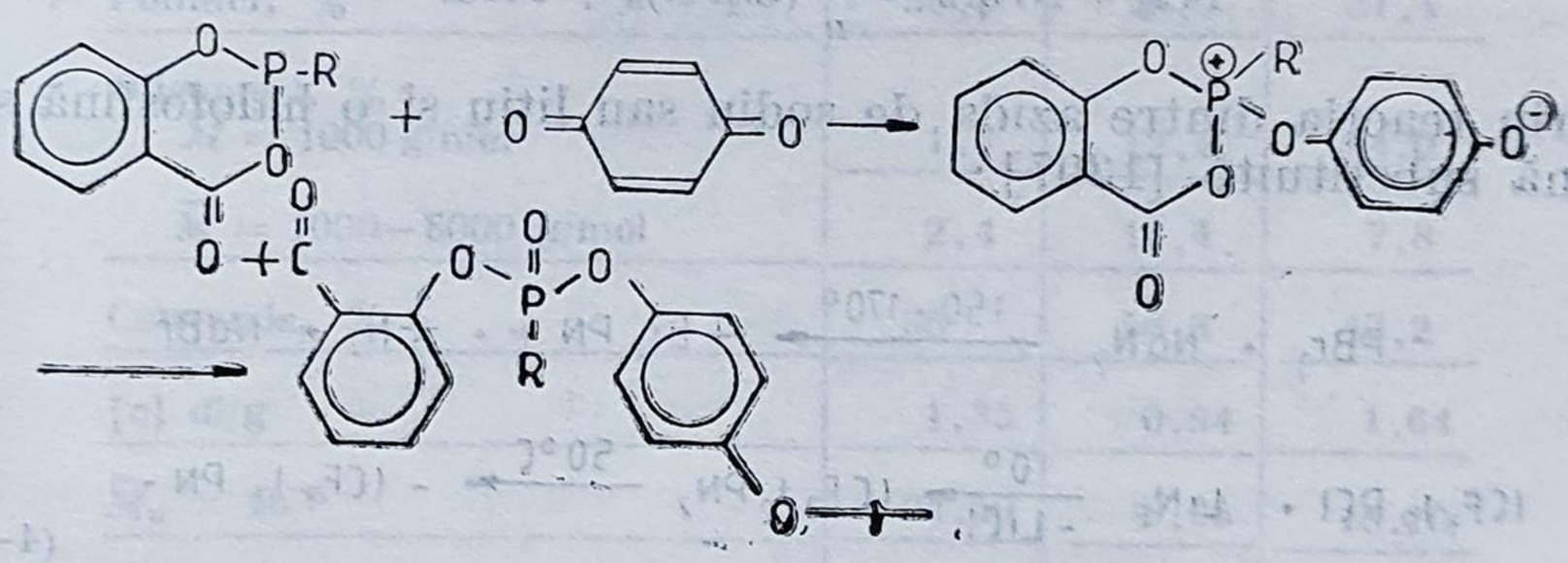
(4—1022)

(4—1023)

Copoliadiţia redox poate fi ilustrată şi prin următoarele exemple [1296] :

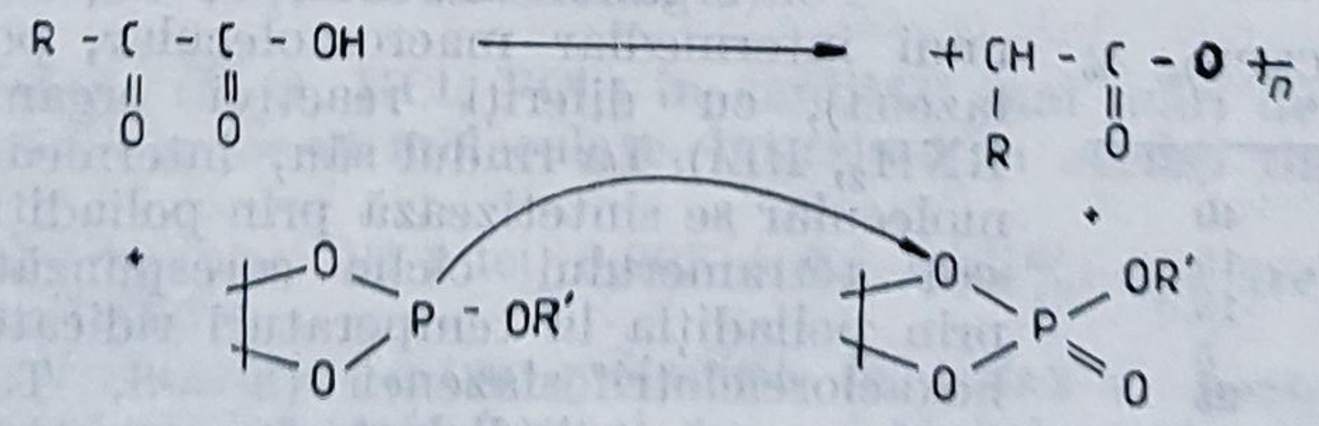


(4—1024)



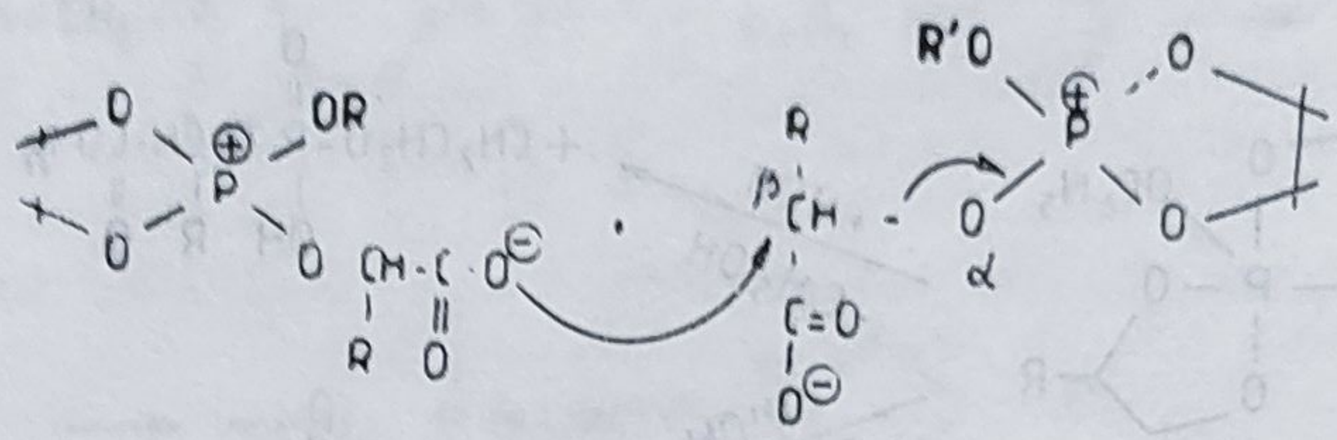
4—1025)

Principiul copolimerizării redox a fost extins de Saegusa şi col. [1295, 1296], la cel al *deoxi-polimerizării* în care α-ceto acizii sînt încatenaţi la poliesteri prin transferul atomului de oxigen carbonilic la o unitate de fosfit ciclic total substituită :



(4—1026)

Reacţia presupune formarea unei legături esterice între gruparea carboxilat a unei molecule de zwitterion şi atomul de carbon exociclic din poziţia β a unei alte molecule de zwitterion :



(4—1027)

4.5.1. Poliadiţia heterociclurilor cu fosfor şi azot.

Sinteza polifosfazenelor

În 1897 H. N. Stokes [1297] a observat că încălzirea ciclo-clorfosfazenelor la temperaturi înalte formează un „cauciuc anorganic". Diferiţi autori [1298—1300] au investigat ulterior această reacţie dar primele studii sistematice au fost intreprinse de Patat şi col. în anii '50 [1301, 1302].

În 1965 Allcock şi col. au determinat condiţiile de sinteză a polidiclorfosfazenelor lineare, solubile, făcînd astfel posibilă obţinerea la scară industrială a unor elastomeri termostabili [1303—1306].

Fosfazenele, sau compuşii fosfonitrilici cum mai sînt cunoscuţi în literatură [1307], se obţin în general a) prin reacţia dintre PX_5 şi NH_4X ($X = F, Cl, Br$) :

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow \frac{1}{n}(Cl_2PN)_n + 4\,HCl \qquad (4—1028)$$

sau b) prin reacţia dintre azida de sodiu sau litiu şi o halofosfină sau o halofosfină substituită [1307] :

$$PBr_3 + NaN_2 \xrightarrow{150\text{-}170^\circ} + Br_2PN + \frac{1}{2}N_2 + NaBr$$

$$(CF_3)_2PCl + LiN_2 \xrightarrow[-LiCl]{0^\circ} (CF_3)_2PN_2 \xrightarrow{50^\circ C} -(CF_3)_2PN- \qquad (4—1029)$$

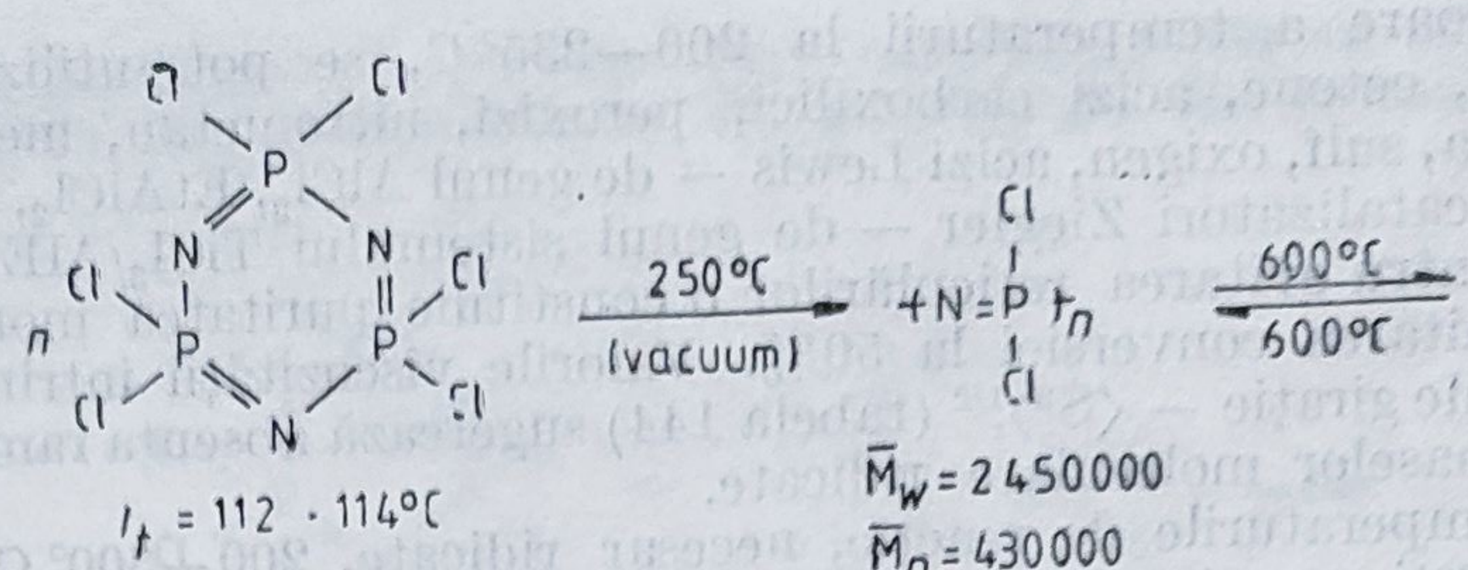
Tabela 143

Distribuţia procentuală a oligomerilor ciclici $(Cl_2PN)_n$ formaţi în reacţia $PCl_5 + NH_4Cl$ [1307]

n	$(Cl_2PN)_3$, %
3	40
4	15
5	15
6	5
⩾7	25

În cel de-al doilea caz, ec. (4—1029), se formează doar polimeri, în timp ce în reacţia (4—1028) se obţin atît oligomeri ciclici $(Cl_2PN)_n$, cu distribuţia din tabela 143, cît şi cloruri fosfonitrilice lineare $Cl_4P(NPCl_2)_nCl$.

Poli(organofosfazenele) se obţin prin reacţia unui intermediar macromolecular, poli(dihalofosfazena), cu diferiţi reactivi organici (RONa, RNH_2, RLi). La rîndul său, intermediarul macromolecular se sintetizează prin poliadiţia trimerului sau tetramerului ciclic corespunzător. Astfel, prin poliadiţia la temperaturi ridicate, în masă, a hexaclorciclotrifosfazenei ($n = 3$, Tabela 143), se formează poli(diclorfosfazena) [1308] :



$t_t = 112 \cdot 114°C$

$\bar{M}_w = 2\,450\,000$

$\bar{M}_n = 430\,000$

$$\xrightarrow{\text{vacuum}} (NPCl_2)_n \qquad (4-1030)$$

$n = 3 \div 7$

Echilibrul procesului se atinge la temperaturi foarte ridicate, $\geqslant$ $\geqslant 600°$ C. Poliadiția în masă se preferă celei în soluție deoarece procesele de reticulare se pot controla mai ușor prin variația temperaturii și timpului de reacție [1308]. Tabela 144 prezintă componența amestecului de reacție și caracteristicile compușilor formați la poliadiția trimerului ciclic la 250° C.

Tabela 144

Poliadiția trimerului ciclic (A) și a unui amestec trimer/tetramer ciclic (91/9) la 250°C

Caracteristici [a]	A	B	
Timp de reacție, h_r	100	45	21,5
Polimer, %	30,8	26,0	31,4
Oligomeri, %:			
$\bar{M} = 1000$ g/mol	1,8	12,4	4,0
$\bar{M} = 1000-8000$ g/mol	2,4	18,4	7,8
Conversia, %	35	56,8	43,2
$[\eta]$ dl/g	1,35	0,94	1,64
$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	24,50	8,96	18,10
$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	4,30	3,24	4,15
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	5,7	2,8	4,4
$\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$	874	570	774

a) Vîscozitatea intrinsecă $[\eta]$, și raza medie de girație $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$, măsurate în soluții de toluen la 25°C.

Impuritățile (H_2O, HCl, PCl_5) în cantități mai mari de 0,2 moli% determină scăderea masei moleculare, întîrziind în același timp procesul încatenării.

Adăugată în cantități mici, 0,005 ÷ 0,1 moli%, apa are efect catalitic asupra poliadiției.

Drept catalizatori pentru poliadiția în masă a hexaclortrifosfazenei sau octaclorciclotetrafosfazenei ($n = 4$, tabela 143), cu coborîrea

corespunzătoare a temperaturii la 200—235° C, se pot utiliza alcooli, eteri, esteri, cetone, acizi carboxilici, peroxizi, nitrometan, metale, cum sînt Zn și Na, sulf, oxigen, acizi Lewis — de genul $AlCl_3$, $EtAlCl_2$, $Et_3Al_2Cl_3$, Et_2AlOEt, catalizatori Ziegler — de genul sistemului $TiCl_3/AlEt_3$ [1308]. Condiția pentru evitarea reticulărilor o constituie puritatea monomerului ciclic și limitarea conversiei la 50%. Valorile vîscozității intrinseci și a razei medii de girație — $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ (tabela 144) sugerează absența ramificărilor, în pofida maselor moleculare ridicate.

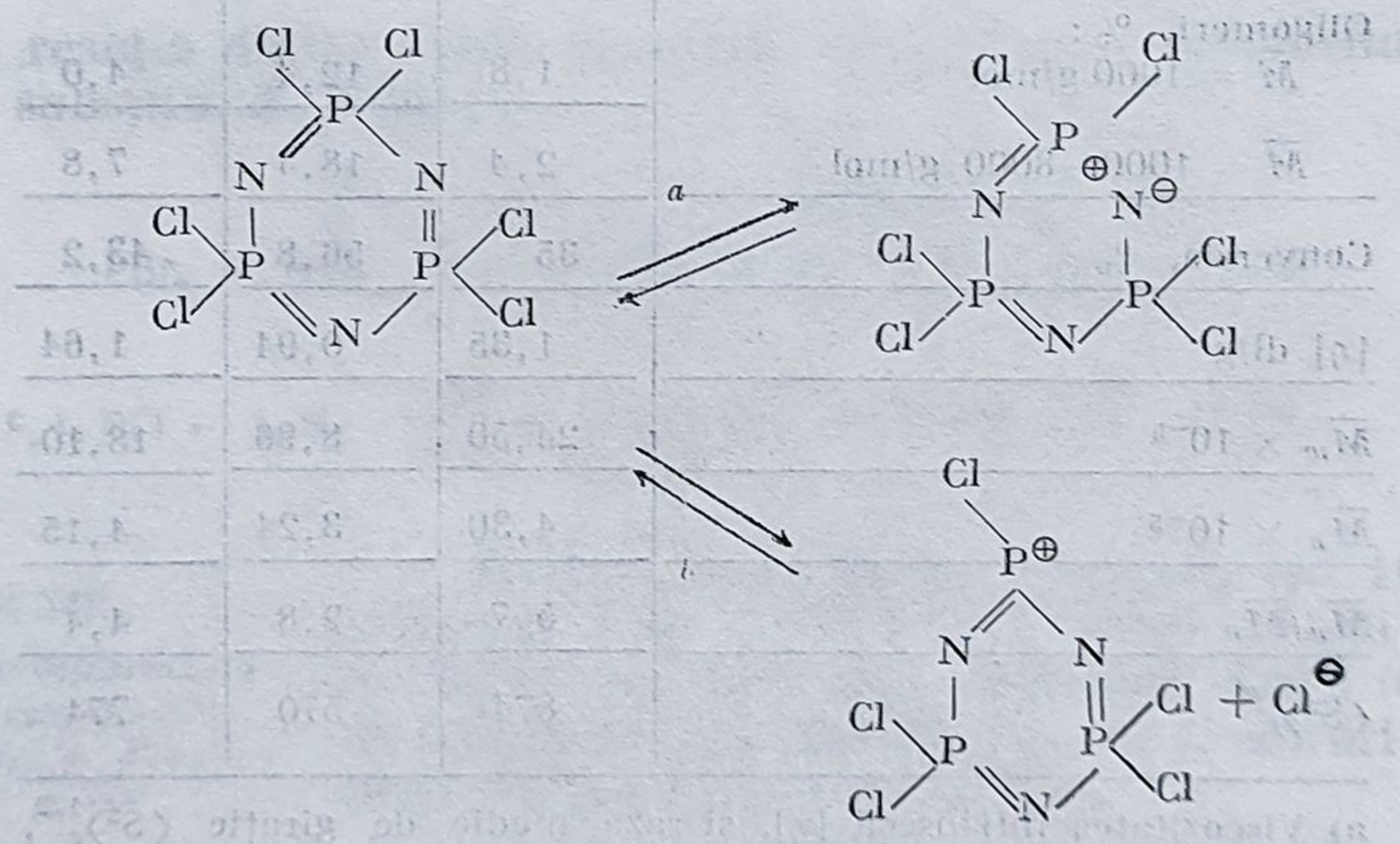
La temperaturile de reacție, necesar ridicate, 200—300° C, cei mai mulți solvenți reacționează cu ciclofosfazenele. Masele moleculare ridicate ($\sim 10^6$ g/mol) se obțin în solvenți polari (de ex. clorbenzen) în timp ce în benzen $\bar{M}_n \sim 10^4$. Drept catalizatori se pot utiliza acidul polifosforic, săruri metalice sau de amoniu ale acizilor organici și anorganici, cum sînt picrații sau $(CH_3SO_3)_2Hg$. Gelifierea se previne prin adăugarea în sistem a unor compuși cu sulf sau a unor derivați fluorurați, prin coborîrea temperaturii de poliadiție la 140—225° C și utilizarea unor solvenți cu constanta dielectrică $\varepsilon \geqslant 2$ [1309].

Trimerul ciclic polimerizează în fază solidă la iradiere cu raze X de 50 kJ [1310]. Viteza de încatenare crește cu temperatura la un maximum de 0,8% hr la T_t și scade la zero la topirea trimerului.

Prezența apei, oxigenului, solvenților și chiar a tetramerului ciclic, ca impurități limitează masa moleculară, iar conversia nu depășește 10%. Tetramerul ciclic nu se încatenează la iradiere.

Poli(diclorfosfazena) obținută prin iradiere este un elastomer reticulat, similar polimerilor formați prin poliadiția în masă la temperaturi înalte a trimerului sau tetramerului.

Allcock și Best [1311] au propus două tipuri de inițiere pentru încatenarea trimerului: disocierea heterolitică a legăturii fosfor-azot (4—1031a) sau disocierea în perechi de ioni (4—1031 b):

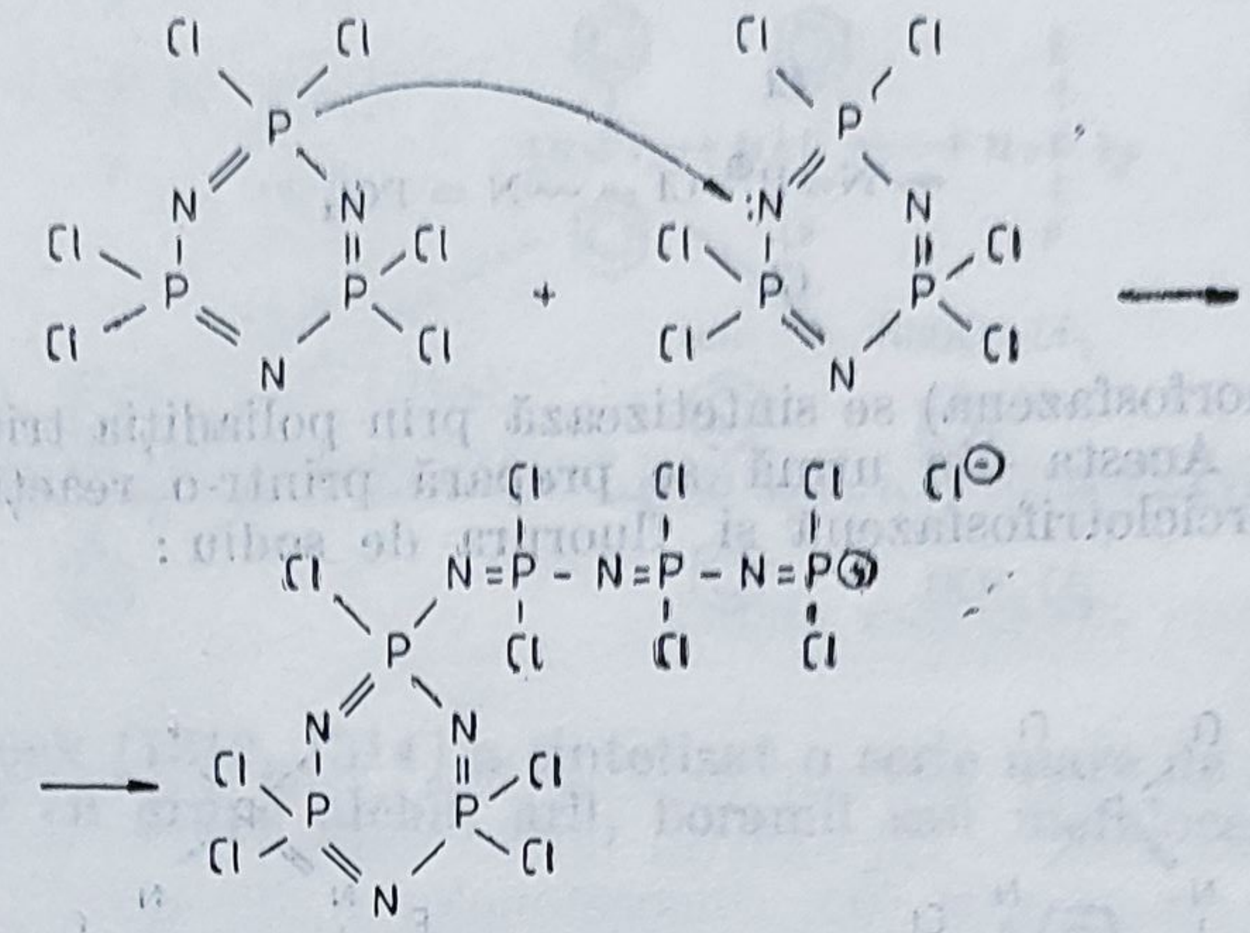


(4—1031a)

(4—1031 b)

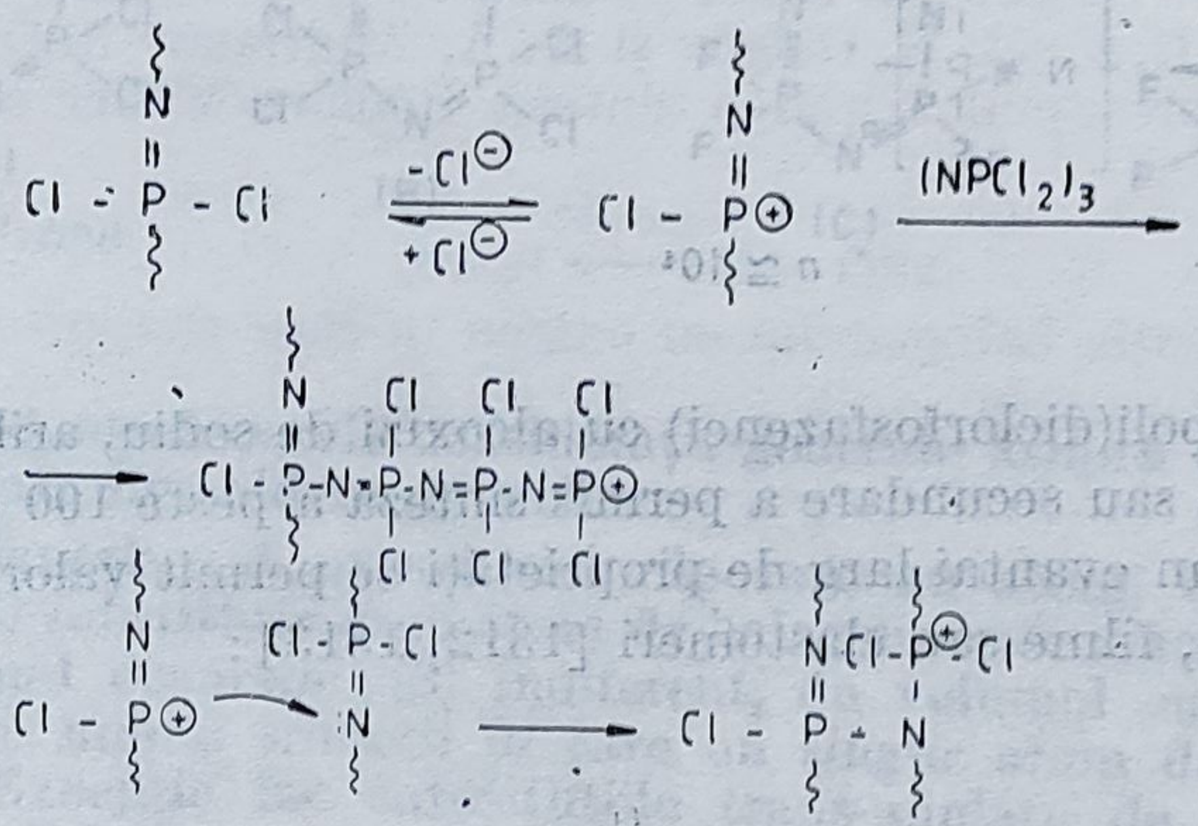
Mecanismul (a) este nefavorizat deoarece trimerul ciclic $[NP(OC_6H_5)_2]_3$, cu o tărie a legăturii azot-fosfor similară celei din hexaclortrifosfazenă, nu se încatenează și nici nu-și modifică ireversibil conductibilitatea sau constanta dielectrică în domeniul 120—350° C. Mai plauzibilă este desfacerea în perechi de ioni deoarece în general buni catalizatori pentru încatenarea prin deschidere de ciclu a halofosfazenelor sînt combinațiile care pot extrage un ion de halogen de la atomul de fosfor iar HCl se regăsește în final alături de polimer.

Poliadiţia poate fi reprezentată ca un atac electrofil al ionului de fosfor asupra unui atom de azot dintr-o unitate de monomer neutră:



(4—1032)

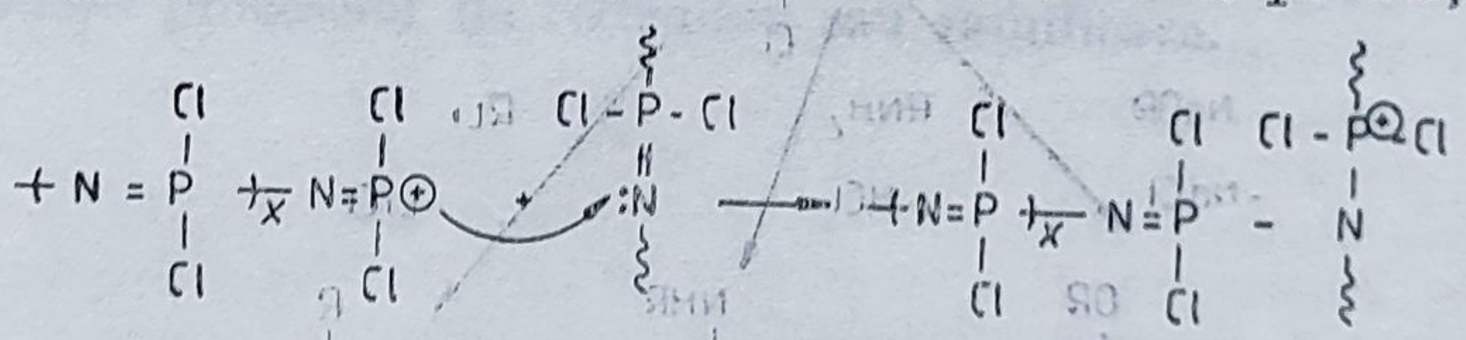
Ionizarea unui atom de clor din unităţile clorofosfazenice de pe lanţ poate genera un centru activ pentru promovarea cationică a ramificărilor (4—1033) sau a reticulărilor (4—1034):



(4—1033)

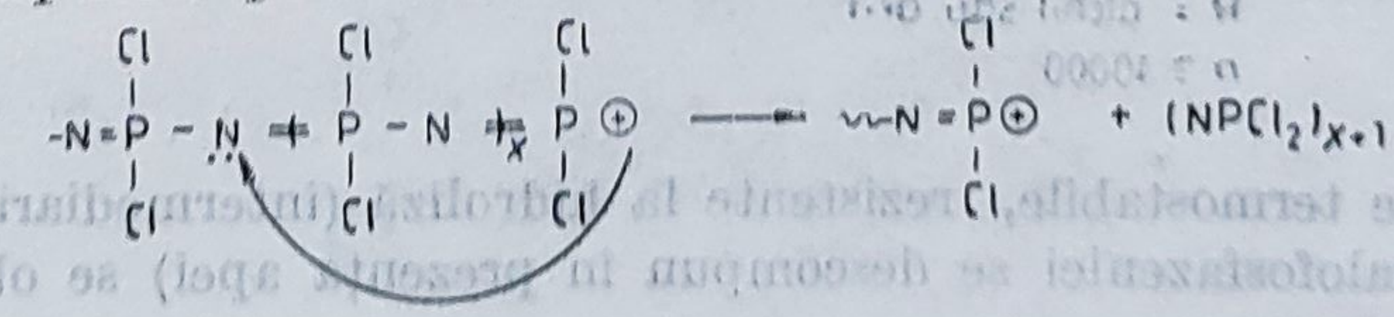
(4—1034)

Ramificaţiile pot apărea şi prin atacul unui centru activ asupra unui atom de azot dintr-o unitate diclorfosfazenică de pe lanţ:



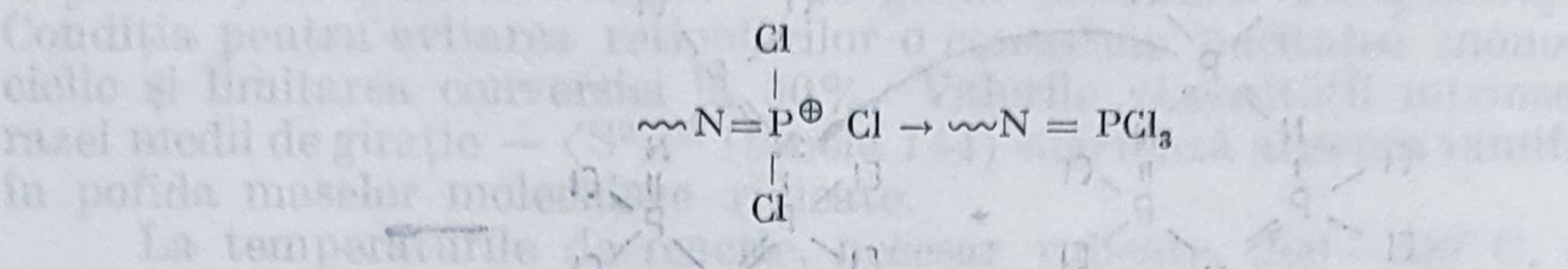
(4—1035)

Depolimerizarea la temperaturi ridicate cu formarea ciclohalofosfazenelor implică probabil un mecanism intramolecular (backbiting) similar descompunerii polieterilor:



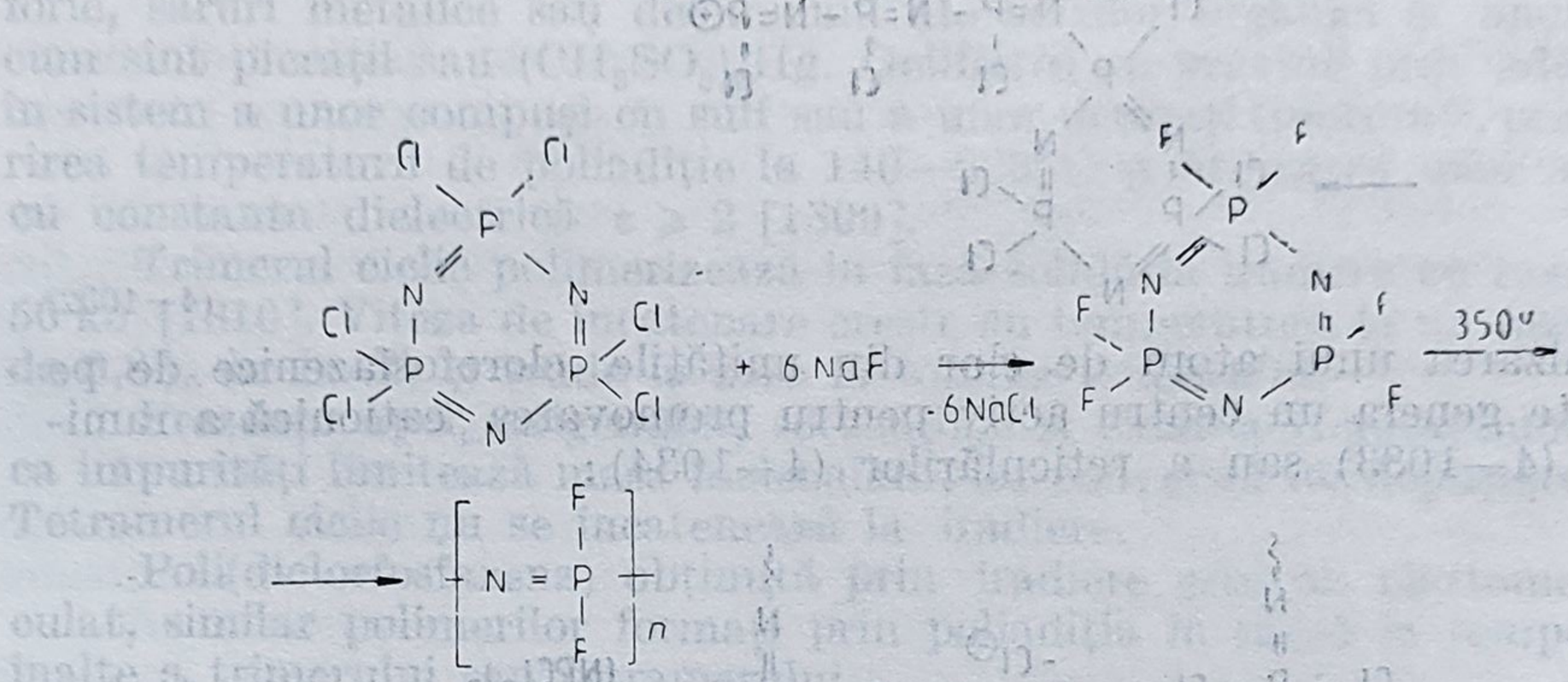
(4—1036)

Terminarea poliadiţiei în stare topită, în afara reacţiei cu impurităţi, se realizează prin asocierea perechilor de ioni la coborîrea temperaturii de reacţie :



(4—1037)

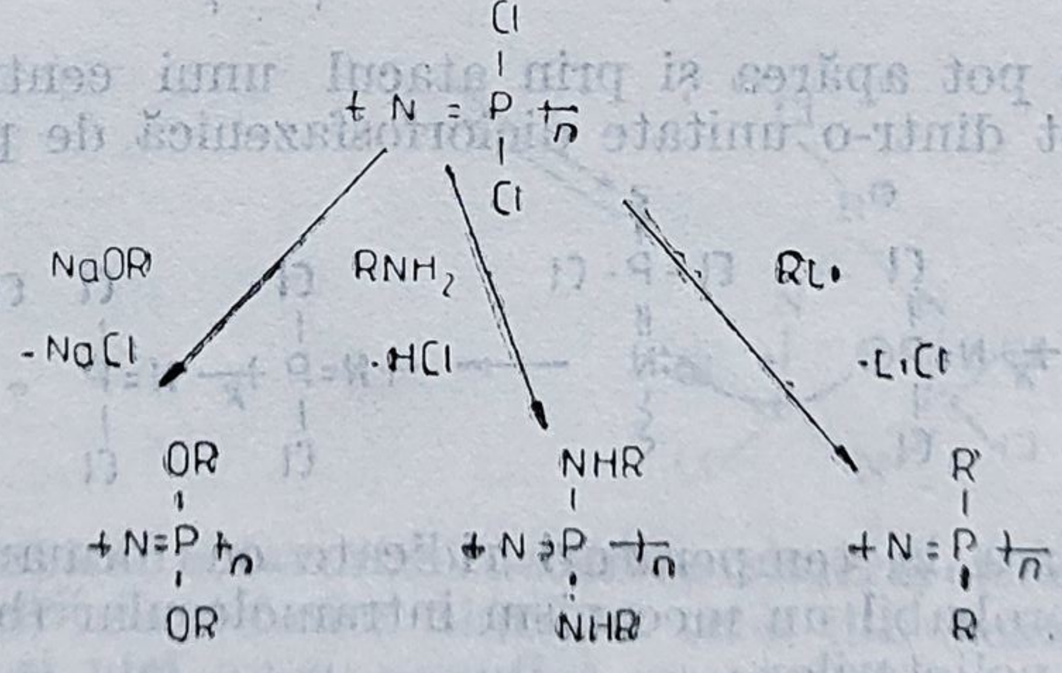
Poli(difluorfosfazena) se sintetizează prin poliadiţia trimerului ciclic corespunzător. Acesta din urmă se prepară printr-o reacţie de schimb dintre hexaclorciclotrifosfazenă şi fluorura de sodiu :



(4—1038)

$n \cong 10^4$

Reacţia poli(diclorfosfazenei) cu alcoxizi de sodiu, ariloxizi de sodiu, amine primare sau secundare a permis sinteza a peste 100 de poli(organofosfazene) cu un evantai larg de proprietăţi ce permit valorificarea lor sub formă de fibre, filme sau elastomeri [1312, 1313] :



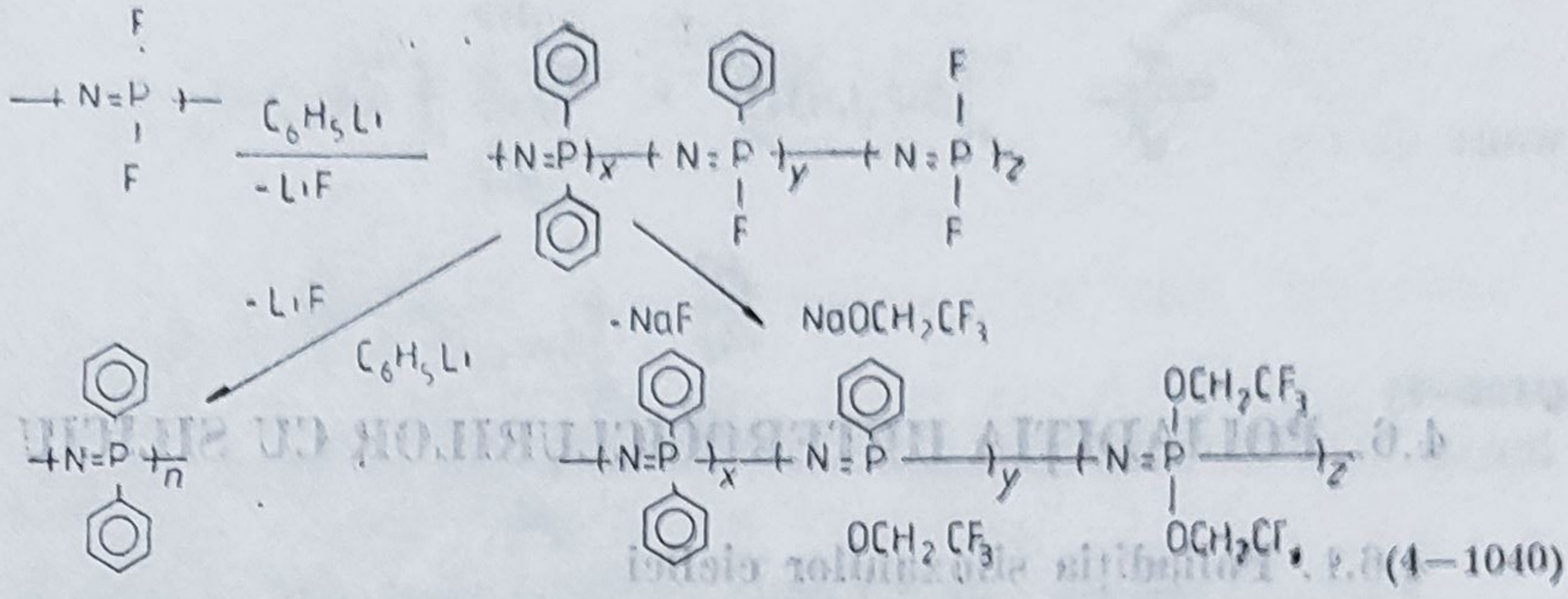
(4—1039)

R = alchil sau ar.

$n \cong 10000$

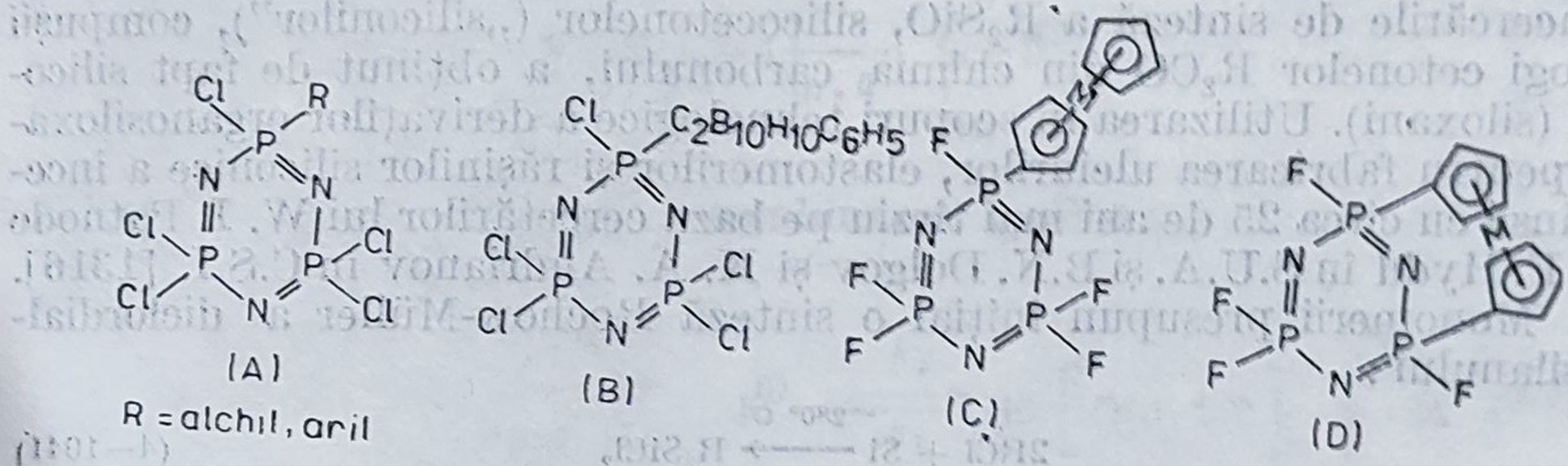
Produse termostabile, rezistente la hidroliză (intermediarii macromoleculari halofosfazenici se descompun în prezenţa apei) se obţin prin

reacțiile polimer-analoage ale poli(difluorfosfazenei) [1313]:



(4—1040)

Allcock [1312, 1314] a sintetizat o serie mare de trimeri fosfazenici substituiți cu grupe alchil, aril, boramil sau metalocenil, de exemplu:



(4—1040 a)

și a exprimat următoarele considerații generale asupra capacității lor de încatenare prin deschidere de ciclu:

(1) polimerizează numai ciclurile care au atomi de halogen legat de fosfor; (2) substituția unui atom de halogen scade reactivitatea de încatenare în mod dramatic; (3) indiferent de volumul substituentului, se polimerizează numai trimerii în care un singur atom de halogen a fost substituit. Excepție fac substituțiile trans-anulare de genul (D), care măresc reactivitatea prin tensionarea ciclului; (4) natura atomilor de halogen (F, Cl, Br) are influență deosebită asupra vitezei de poliadiție și a extinderii proceselor de reticulare sau ramificare.

4.6. POLIADIȚIA HETEROCICLURILOR CU SILICIU

4.6.1. Poliadiția siloxanilor ciclici

Lucrări de pionierat privind descoperirea, izolarea și caracterizarea primilor organociclosiloxani aparțin lui Kipping [1315] care în 1912 în încercările de sinteză a R_2SiO, silicocetonelor („siliconilor"), compușii analogi cetonelor R_2CO din chimia carbonului, a obținut de fapt silicoeteri (siloxani). Utilizarea în scopuri tehnologice a derivaților organosiloxanici pentru fabricarea uleiurilor, elastomerilor și rășinilor siliconice a început însă cu circa 25 de ani mai tîrziu pe baza cercetărilor lui W. I. Patnode și J. F. Hydd în S.U.A. și B.N. Dolgov și K. A. Andrianov în C.S.I. [1316].

Monomerii presupun inițial o sinteză Rochow-Müller a diclordialchilsilanului :

$$2RCl + Si \xrightarrow{280^\circ C} R_2SiCl_2 \qquad (4-1041)$$

urmată de substituția halogenului cu oxigen în care ciclizarea este preferată polimerizării lineare :

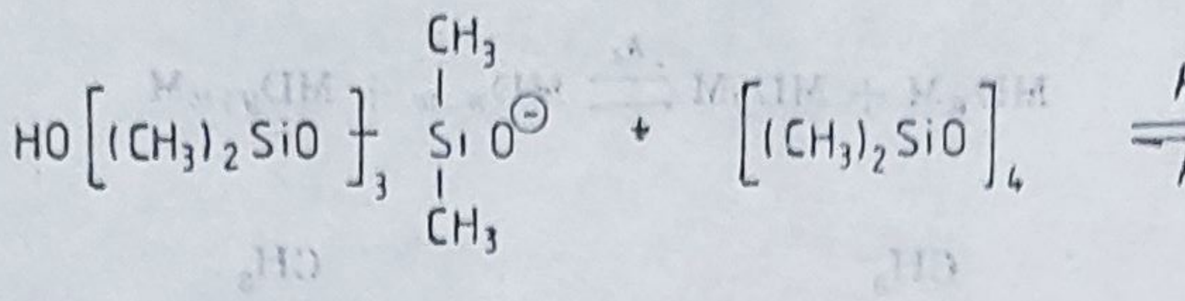
$$n\ R_2SiCl_2 \xrightarrow[n=3-25]{n\ H_2O} (R_2SiO)_n + 2n\ HCl \qquad (4-1042)$$

Omologii inferiori ($n = 3 - 7$) reprezintă cei mai utilitați intermediari pentru poliadiție. Conversia lor în polimeri înalți implică o primă etapă de activare a monomerului în vederea deschiderii ciclului, urmată de poliadiție în trepte. Ca și în cazul încatenării altor heterocicluri, prin conversia în polimeri lineari nu apar tipuri noi de legături chimice și datorită faptului că tensiunea Baeyer este în general scăzută, de ex. 12,5—21 kJ/mol (3—5 kcal/mol), transformarea în polimeri lineari este controlată termodinamic prin modificarea entropiei sistemului. Natura substituentului de la atomul de siliciu și mărimea heterociclului sînt cei doi factori determinanți pentru capacitatea de poliadiție a siloxanilor. Tipul catalizatorului — acid sau bază — are de asemenea o mare influență asupra procesului de încatenare și caracteristicilor polimerilor formați.

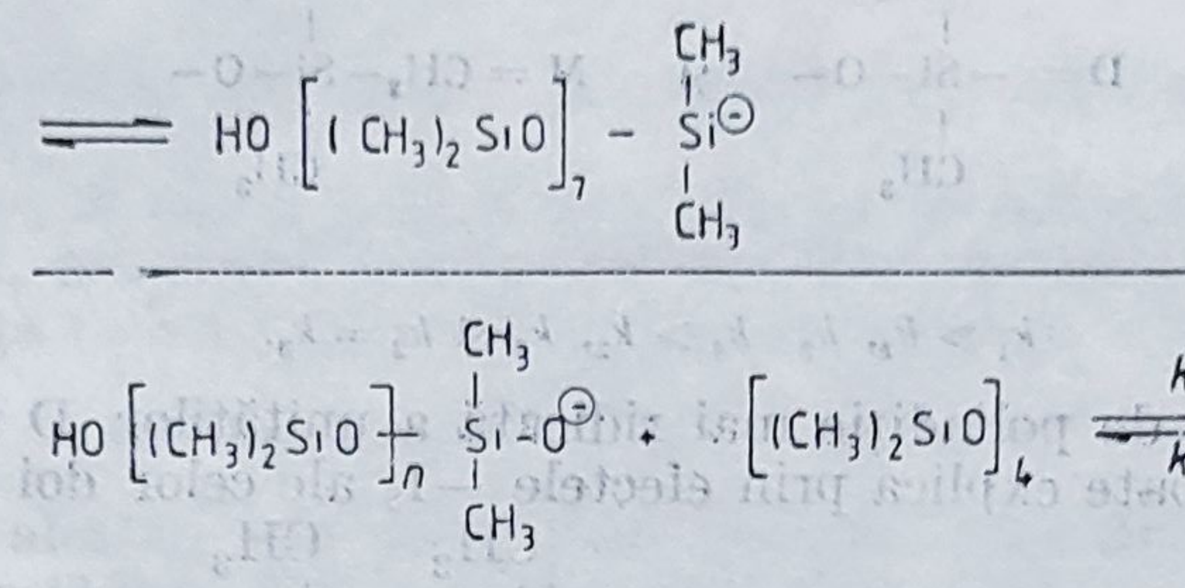
Polimerizarea diorganociclosiloxanilor în prezența bazelor a fost realizată prima dată de Hyde în 1949 [1317]. Mecanismul încatenării constă în formarea în prima treaptă de reacție a silanolatului care disociază la echilibru în perechi de ioni :

$$\underset{\text{Octanmetilciclo tetrasiloxan}}{[(CH_3)_2SiO]_4} + KOH \xrightarrow{k_1} HO\left[(CH_3)_2SiO\right]_3 \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}} - O^{\ominus} \cdot K^{\oplus} \qquad (4-1043)$$

Poliadiţia decurge prin intermediul anionului silanolat :

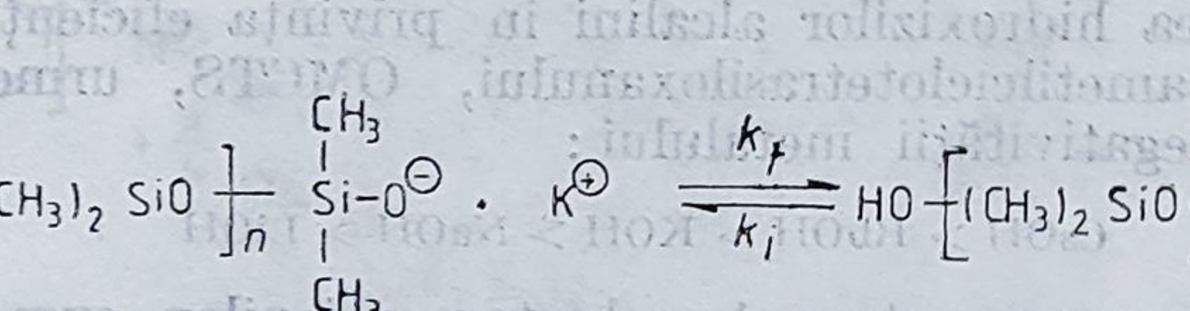


(4—1044)



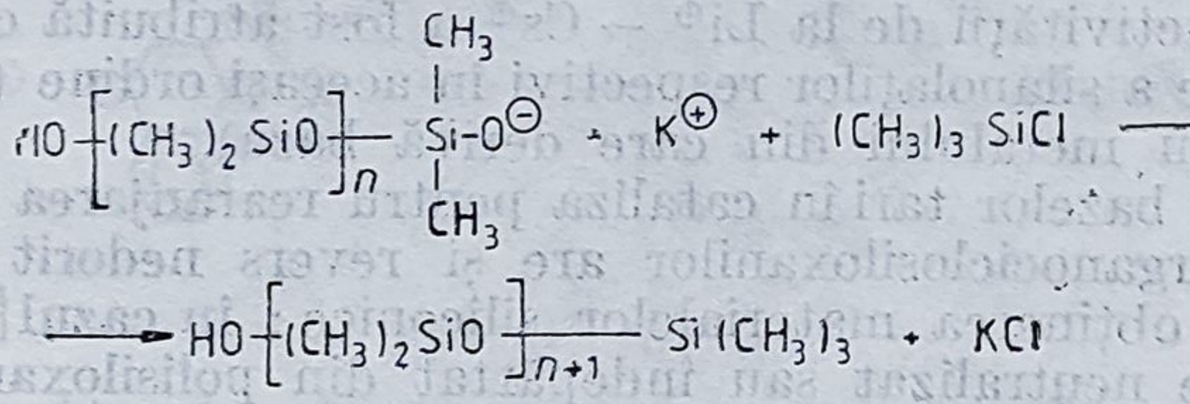
(4—1045)

iar terminarea are loc prin recombinarea ionilor :



(4—1046)

sau prin reacţia cu un derivat monofuncţional, de ex. trimetilclorsilan :



(4—1047)

Treapta determinantă de viteză o constituie atacul speciilor ionizate asupra ciclosiloxanului, astfel încît un rol important în desfăşurarea întregului proces de poliadiţie revine ionizării silanolatului.

Pentru poliadiţia anionică s-a stabilit următoarea serie de reactivităţi a monomerilor siloxanici, cu specificaţia că unităţile dimetilsiloxanice pot apărea atît în combinaţii ciclice cît şi în combinaţii lineare. Astfel, dacă D = unitate dimetilsiloxanică difuncţională iar M = unitate trimetilsiloxanică monofuncţională, seria de reactivitate se poate scrie în cazul catalizei bazice [1316] :

$$D_3 > D_4 > MD_2M > MDM > MM \qquad (4—1048)$$

reacţiile ce pot avea loc fiind :

$$D_n + D_4 \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D_{n+4} \qquad (4—1049)$$

$$D_n + MM \underset{}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} MD_nM \qquad (4—1050)$$

:

$$MD_nM + MM \underset{}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} MD_{n-2}M + MD_2M \qquad (4-1051)$$

$$MD_nM + MD_yM \underset{}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} MD_{n-w} + MD_{y+w}M \qquad (4-1052)$$

unde de ex.

$$D = -\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O- \quad \text{și} \quad M = CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-$$

iar

$$k_1 \gg k_2,\ k_3 \quad k_4 > k_2,\ k_3 \text{ și } k_2 = k_3.$$

Capacitatea de poliadiție mai ridicată a unităților D față de cea a unităților M se poate explica prin efectele $-I_S$ ale celor doi atomi de oxigen adiacenți prin încatenare, e.g. $-O-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-$, și această diferență de reactivitate se reflectă în valorile maselor moleculare ale polimerilor care trec printr-un maxim pînă la stabilirea echilibrului.

Reactivitatea hidroxizilor alcalini în privința eficienței încatenării catalizate a octametilciclotetrasiloxanului, OMCTS, urmează ordinea creșterii electronegativității metalului:

$$CsOH > RbOH > KOH > NaOH > LiOH \qquad (4-1053)$$

Solvenții cu mare putere de solvatare a ionilor, cum sînt THF și DMSO, determină creșterea vitezei de poliadiție, fără a afecta concentrația la echilibru a ciclurilor siloxanice sau masa moleculară a polimerilor.

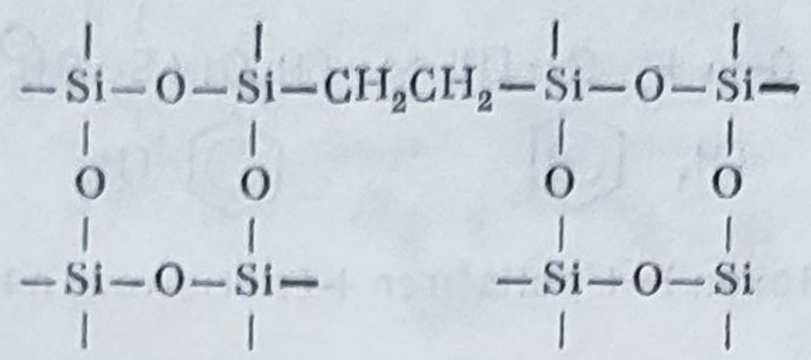
Mărirea reactivității de la $Li^{\oplus} \rightarrow Cs^{\oplus}$ a fost atribuită creșterii capacității de ionizare a silanolaților respectivi în aceeași ordine (i.e. creșterea electropozitivității metalului din care derivă baza).

Activitatea bazelor tari în cataliza pentru rearanjarea (deschiderea) și încatenarea organociclosiloxanilor are și revers nedorit în aplicarea practică pentru obținerea materialelor siliconice: în cazul în care catalizatorul nu este neutralizat sau îndepărtat din polisiloxan, lanțurile se degradează în proporție $\geqslant 90\%$ la 250° C/20 ore, rezultînd un amestec de cicluri volatile la această temperatură.

O serie de catalizatori bazici însă, așa-numiții catalizatori „tranzitorii", sînt foarte activi la temperaturi joase, 70—120° C și se descompun la temperaturi mari. Un exemplu îl constituie sărurile cuaternare de amoniu care în domeniul de temperatură amintit au o activitate apropiată de cea a CsOH iar la $t > 130°$ C se descumpun în amine și alcooli volatili. Hidroxidul de tetrabutil fosfoniu este un catalizator eficace pentru încatenarea OMCTS în domeniul 20—130° C și se descompune la creșterea temperaturii peste 130° C în tributilfosfină și amestec de hidrocarburi inferioare.

Polisiloxanii sintetizați prin utilizarea catalizatorilor „tranzitorii" sînt de asemenea mult mai stabili și la degradarea hidrolitică decît cei obținuți în prezența bazelor tari anorganice. Deoarece nu este necesară operația de îndepărtare a catalizatorului, întreg procesul de poliadiție poate fi condus în sistem continuu, iar introducerea în amestecul de reacție

a organosiloxanilor biciclici tetrafuncţionali cum ar fi

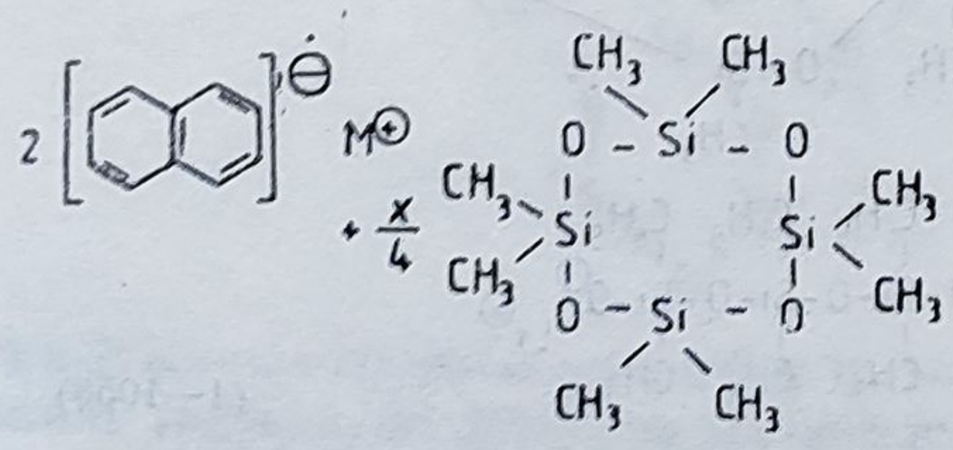


permite prepararea „in situ" a structurilor elastomere reticulate [1316].

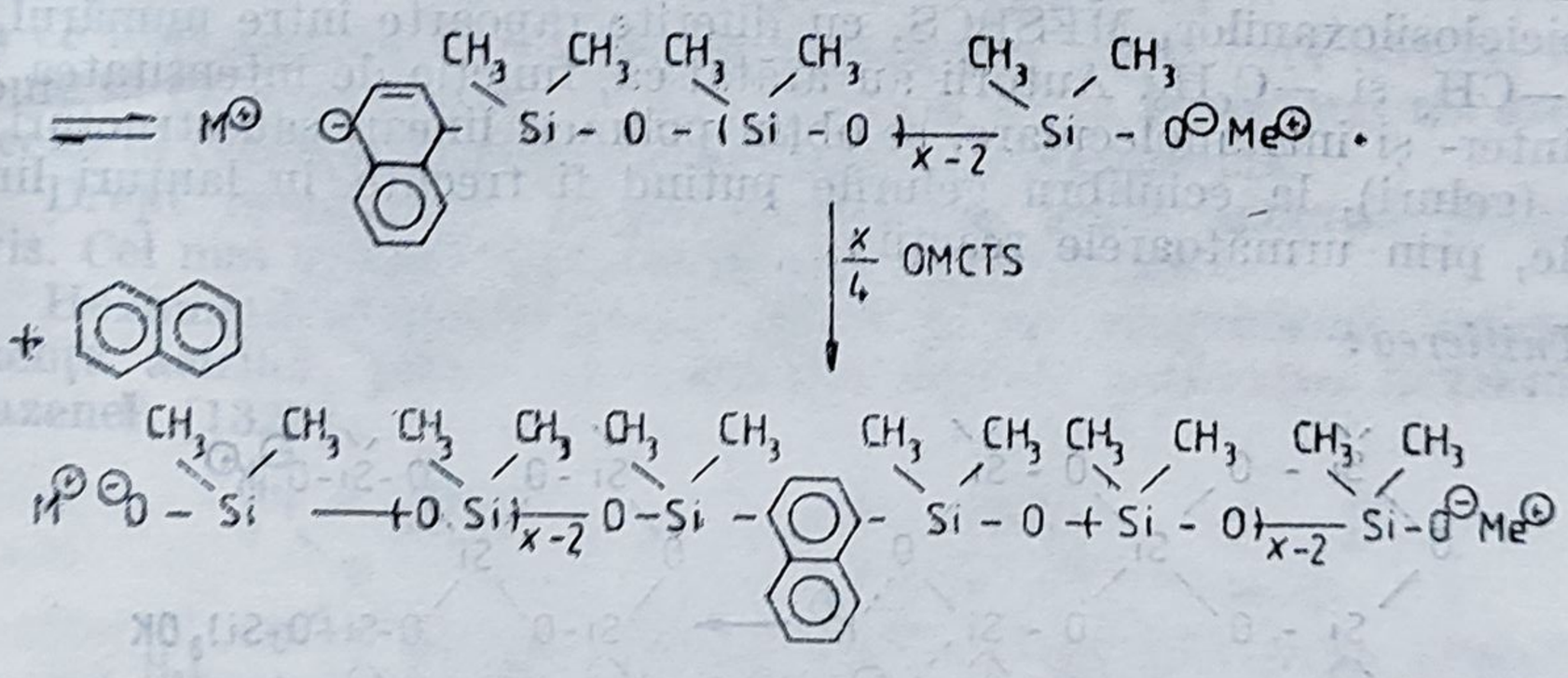
Adăugarea în sistem a altor ioni metalici la poliadiţia OMCTS, catalizată de KOH, determină încetinirea sau chiar terminarea creşterii lanţurilor, eficienţa în acest sens a cationilor crescînd în ordinea :

$$Na^{\oplus} < Li^{\oplus} < Zn^{2\oplus} < Fe^{3\oplus} < Al^{3\oplus} < Be^{2\oplus}.$$

Metalele alcaline sînt extrem de reactive, influenţînd pozitiv creşterea lanţurilor [1318—1321]. Astfel, poliadiţia OMCTS în THF pe filme de Na sau K metalic are drept rezultat formarea unor polimeri cu $\bar{M}_w > > 10^7$. Iniţiatori mai eficienţi sînt însă complecşii organometalici de genul sodiu-naftalină [1322]:

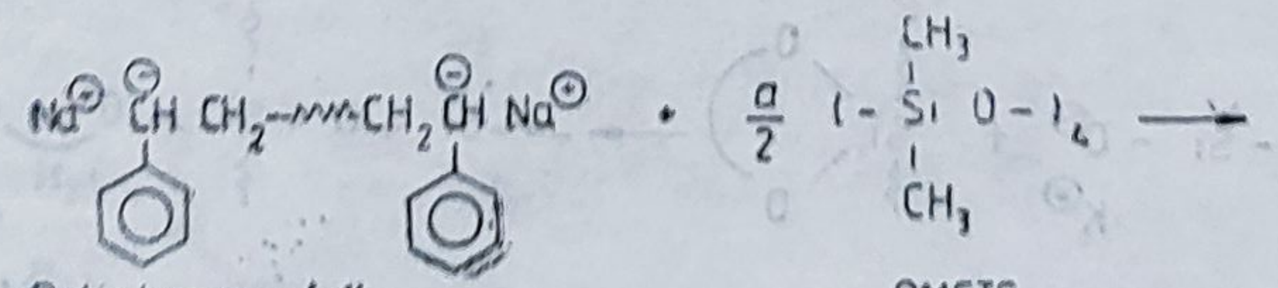


OMCTS

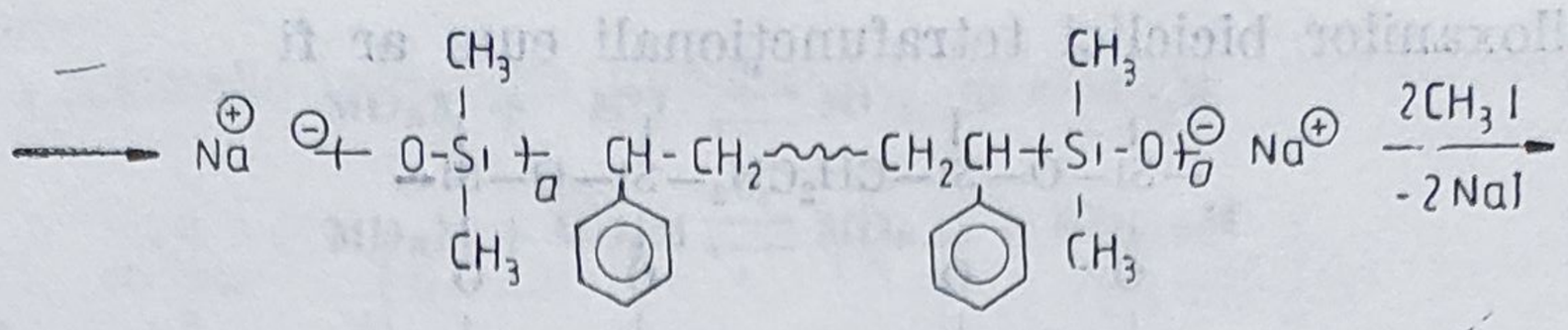


(4—1054)

Carbanionii „vii" sînt de asemenea iniţiatori activi pentru poliadiţia organociclosiloxanilor şi acest fapt permite realizarea bloccopolimerilor de tip polistiren-polisiloxan sau polibutadienă (poliizopren) — polisiloxan [1323]:

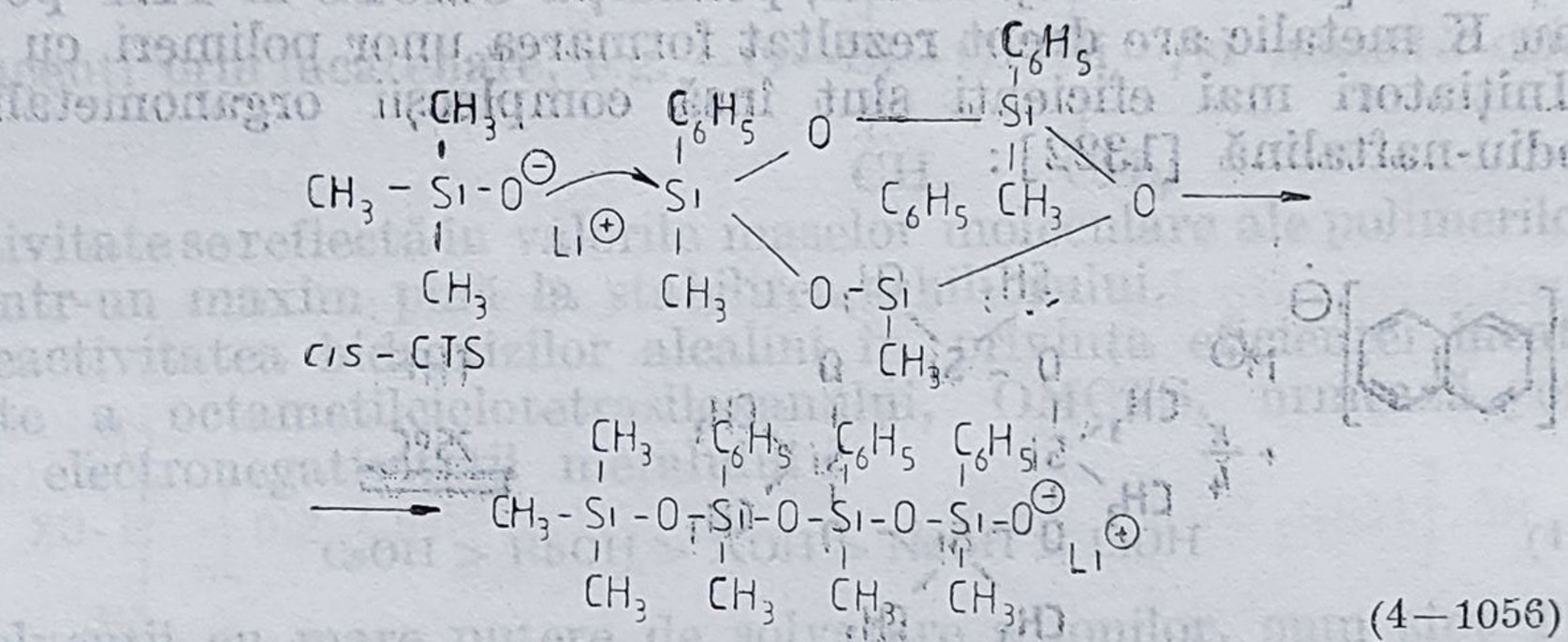


Polistiren „viu" OMCTS



(4—1055)

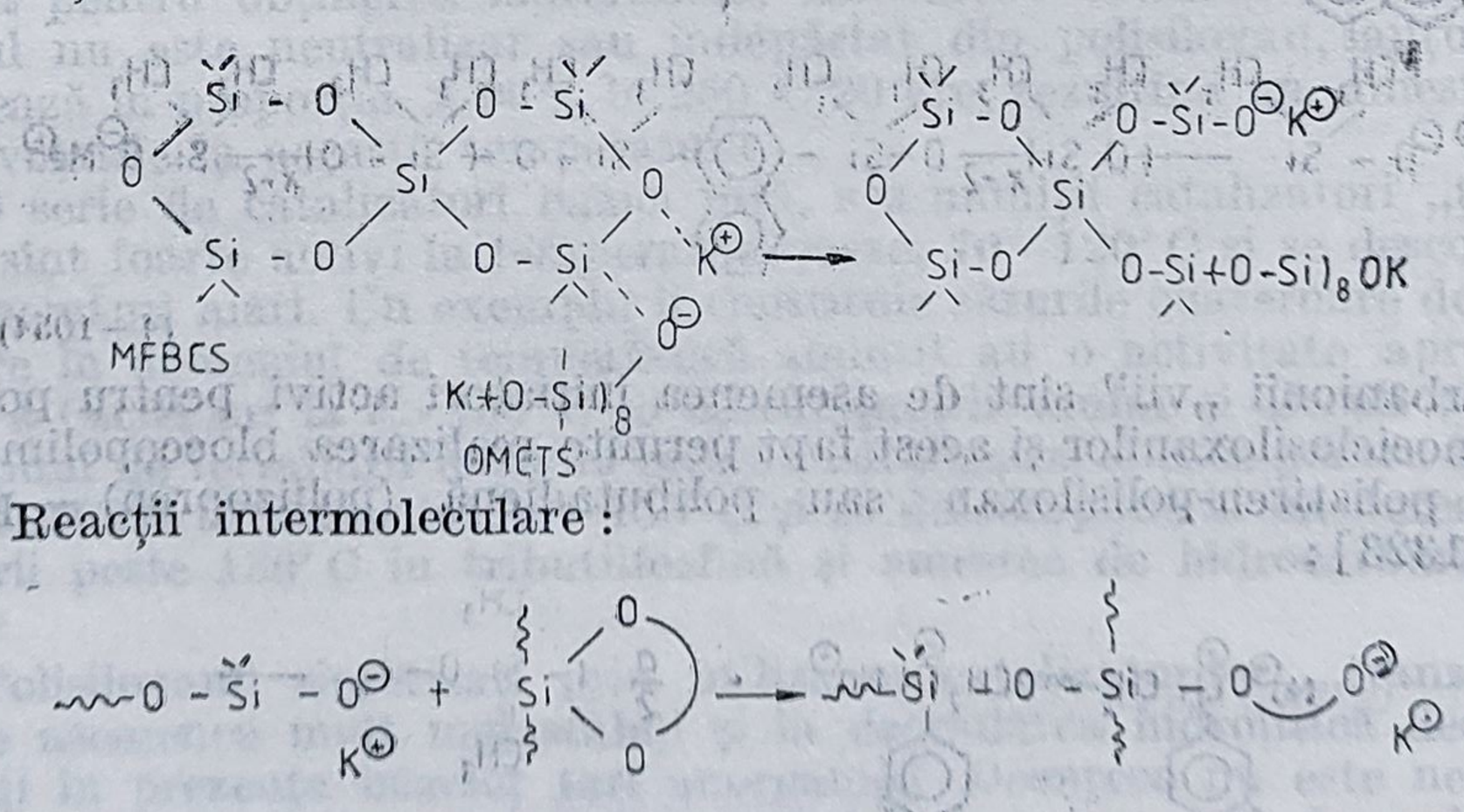
Ciclotrisiloxanii, CTS, $(RR'SiO)_3$, au legăturile Si-O tensionate, deci mult mai reactive decît cele din ciclurile superioare, $n \geqslant 4$, sau din siloxanii lineari. Din acest motiv poliadiția anionică a acestor heterocicluri poate fi inițiată de baze slabe. Stereoregularitatea monomerului este conservată și în lanțurile de polimer care cresc fără a suferi reacții de transfer, astfel încît masa lor moleculară va fi $\overline{M}_n = [M]_0/[I]_0$, unde $[M]_0$ și $[I]_0$ reprezintă concentrațiile molare inițiale ale monomerului și inițiatorului bazic [1321]:



(4—1056)

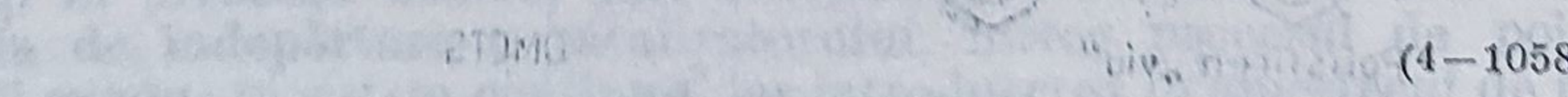
Andrianov și col. [1325] au studiat poliadiția anionică a metilfenilspirobiciclosiloxanilor, MFSBCS, cu diferite rapoarte între numărul grupelor $-CH_3$ și $-C_6H_5$. Autorii au arătat că, funcție de intensitatea reacțiilor inter- și intramoleculare, se obțin polimeri lineari sau structuri reticulate (geluri), la echilibru gelurile putînd fi trecute în lanțuri lineare solubile, prin următoarele reacții:

Inițierea:



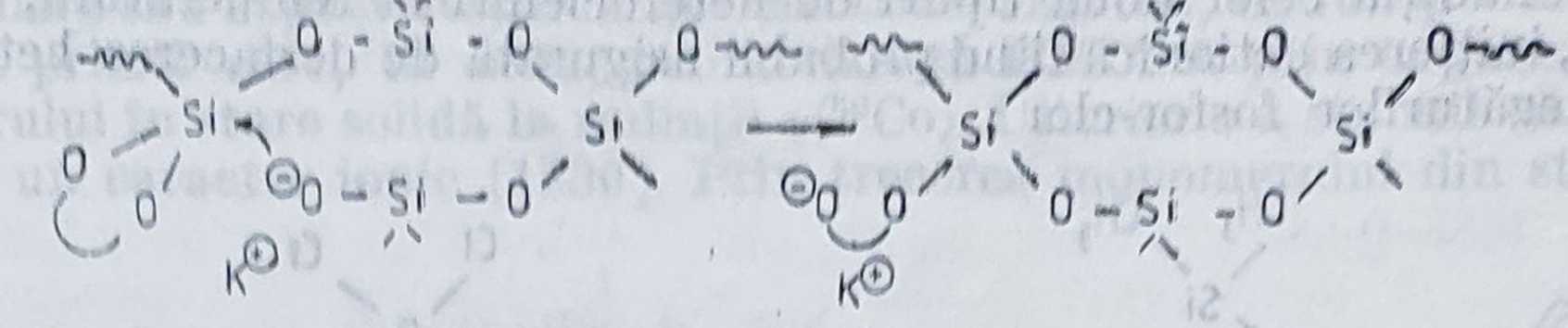
(4—1057)

Reacții intermoleculare:



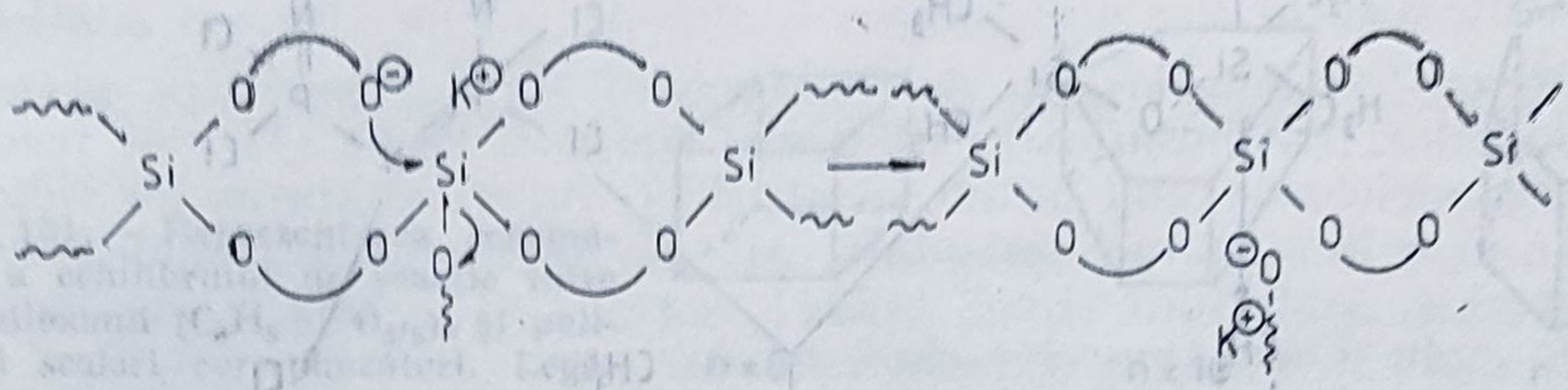
(4—1058)

Reacţii intramoleculare (ciclizare internă) :



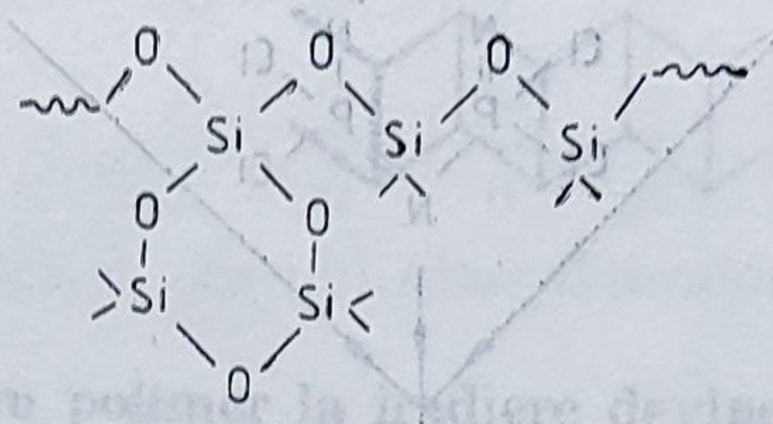
(4—1059)

Desfacerea reţelelor :



(4—1060)

Structuri de genul fragmentelor ciclice cu şase termeni au fost identificate spectral (IR) pe lanţurile siloxanice :



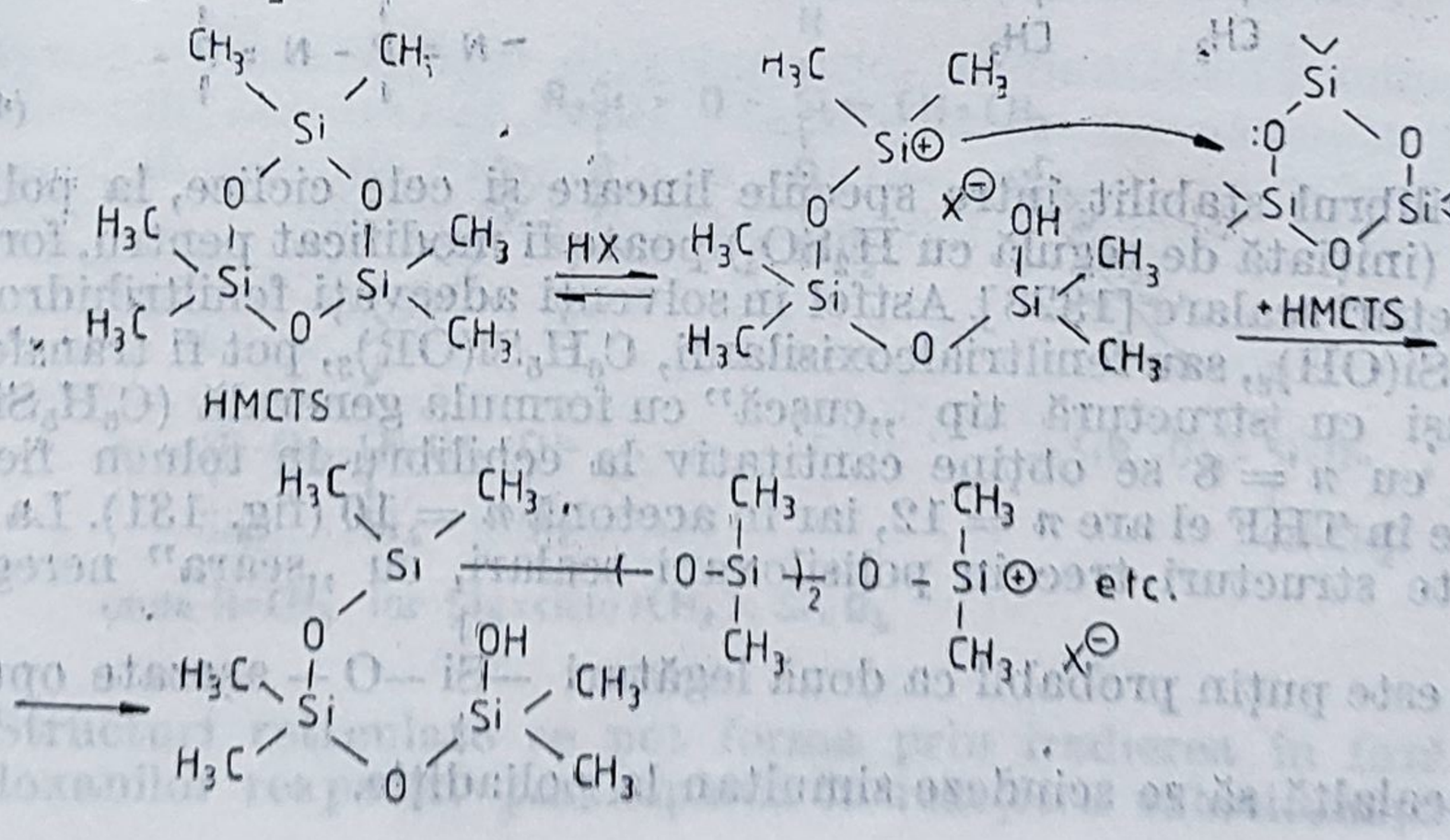
Faţă de reactivitatea ciclurilor în cataliza bazică, la poliadiţia ciclosiloxanilor iniţiată de acizi s-a înregistrat următoarea ordine :

$$D_3 > MM > MDM > MD_2M > D_4$$

ceea ce înseamnă că în schema de reacţii (4—1049) — (4—1052) vitezele trebuie să fie echivalente, i.e. $k_2 = k_3 = k_4 = k_1$. În consecinţă greutatea moleculară creşte monoton pînă la stabilirea echilibrului.

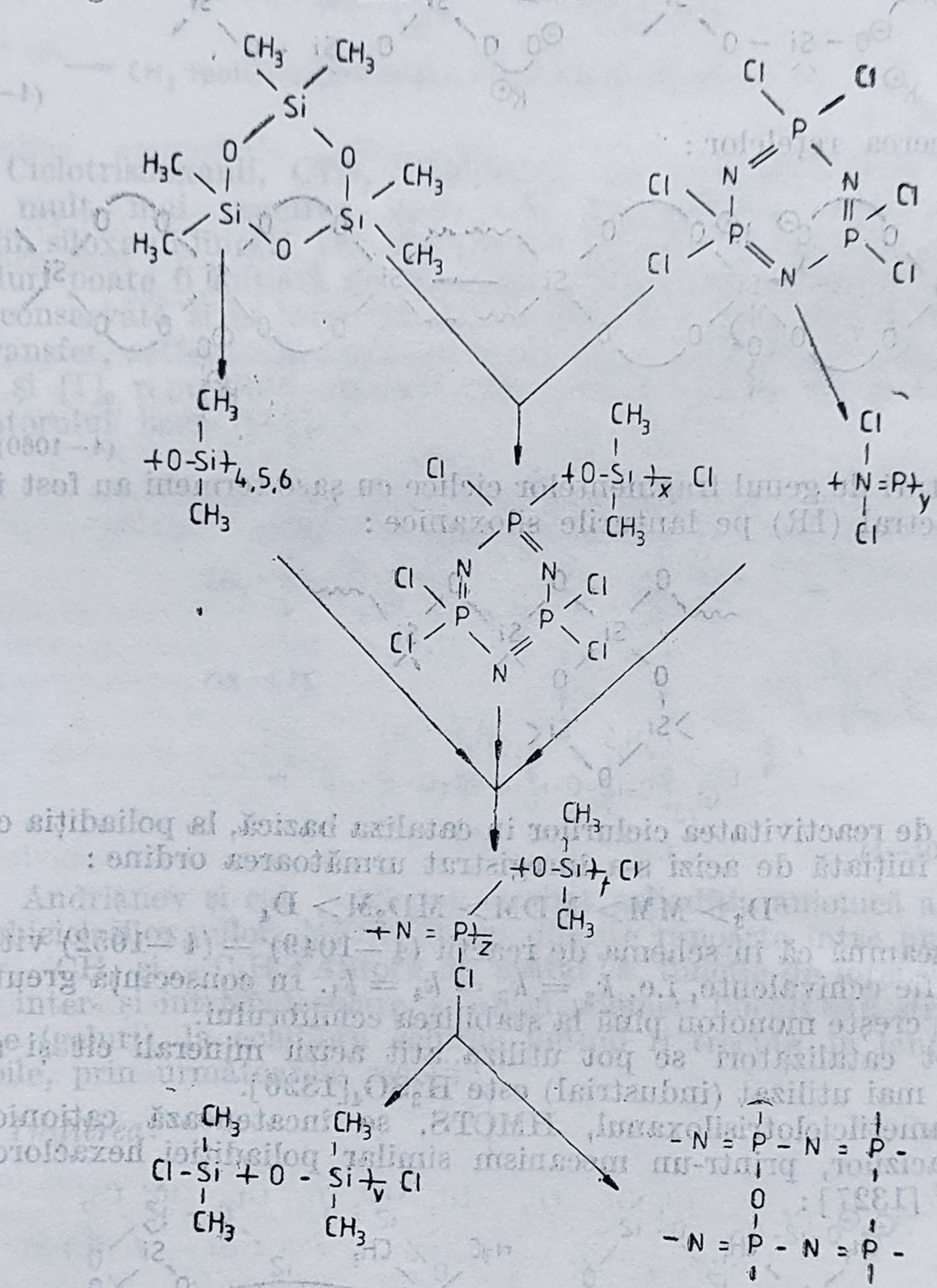
Drept catalizatori se pot utiliza atît acizii minerali cît şi acizii Lewis. Cel mai utilizat (industrial) este H_2SO_4[1326].

Hexametilciclotrisiloxanul, HMCTS, se încatenează cationic, în prezenţa acizilor, printr-un mecanism similar poliadiţiei hexaclorciclofosfazenei [1327] :



(4—1061)

Această similitudine a fost exploatată de Allcock şi col. [1327], prin copoliadiţia celor două tipuri de heterocicluri la temperatură, fără iniţiatori, iniţierea cationică fiind probabil asigurată de desfacerea heterolitică a legăturilor fosfor-clor :



(4—1062)

Echilibrul stabilit între speciile lineare şi cele ciclice, la poliadiţia cationică (iniţiată de regulă cu H_2SO_4) poate fi modificat pentru, formarea unor structuri scalare [1328]. Astfel în solvenţi adecvaţi feniltrihidroxisilanul, $C_6H_5Si(OH)_3$, sau feniltrialcoxisilanii, $C_6H_5Si(OR)_3$, pot fi transformaţi în compuşi cu structură tip „cuşcă" cu formula generală $(C_6H_5SiO_{3/2})_n$. Produsul cu $n = 8$ se obţine cantitativ la echilibru în toluen fierbinte în timp ce în THF el are $n = 12$, iar în acetonă $n = 10$ (fig. 131). La încălzire aceste structuri trec în polisiloxani scalari, cu „scara" neregulată,

deoarece este puţin probabil ca două legături —Si—O— aşezate opus una faţă de cealaltă să se scindeze simultan la poliadiţie.

Organociclosiloxanii pot fi încatenaţi şi prin procese fizice, prin iradiere sau supuşi descărcărilor electrice. Lawton, Grubb şi Balwit [1329] sînt primii care, în 1954, polimerizează HMCTS, prin expunerea monomerului în stare solidă la radiaţii $\gamma(^{60}Co)$. Ulterior s-a stabilit că poliadiţia are un caracter ionic [1330]. Prin trecerea monomerului din stare solidă

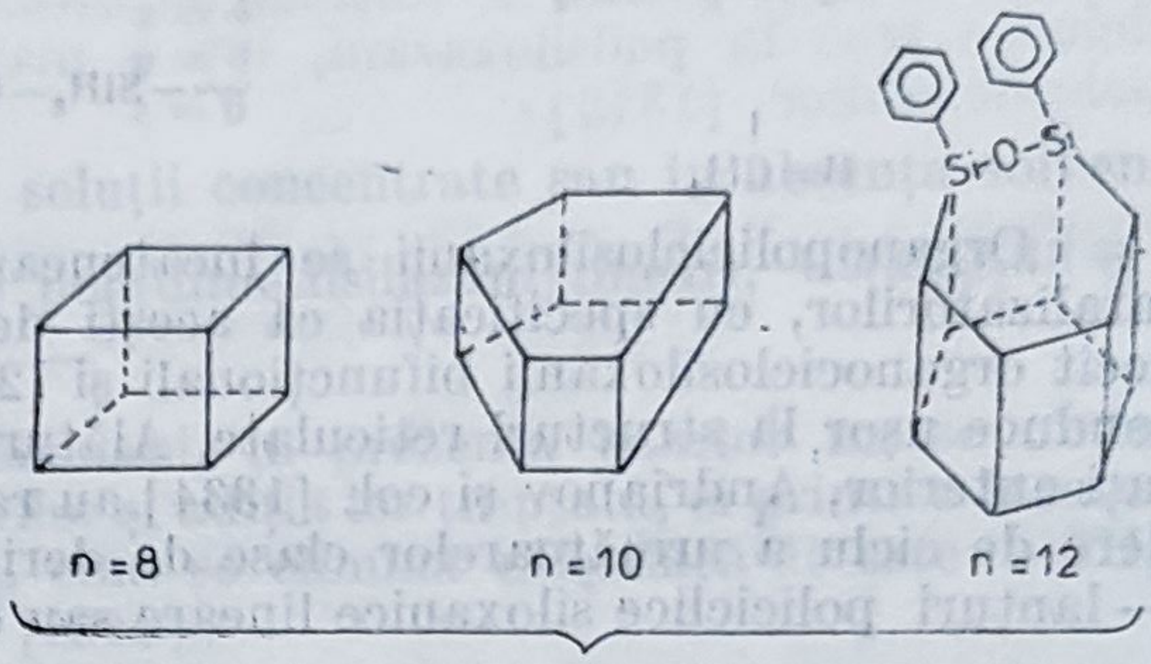
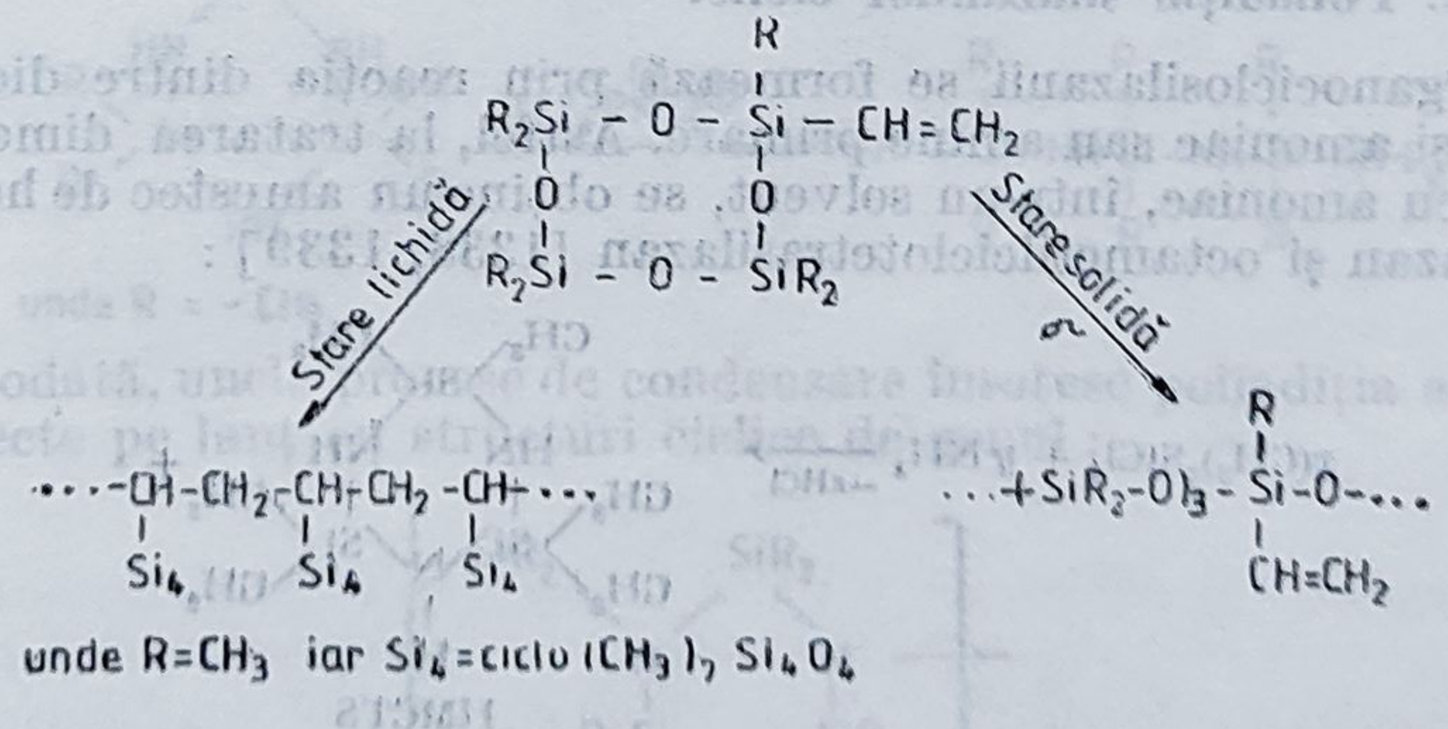


Fig. 131. — Reprezentarea schematică a echilibrului de reacţie între ciclosiloxanii $(C_6H_5\ Si\ O_{3/2})_n$ şi polimerii scalari corespunzători. Legăturile Si—O—Si sînt aşezate pe laturi, ca în exemplul dat pentru n = 12.

în lichidă, conversia în polimer la iradiere devine aproape zero. În mod asemănător, OMCTS trece în polimer în absenţa catalizatorilor dacă este supus în stare solidă descărcărilor electrice de înaltă frecvenţă [1331]. De remarcat în acest caz cristalinitatea ridicată a lanţurilor de polimer, starea solidă fiind o condiţie „sine qua non" pentru poliadiţie ca şi la iradiere.

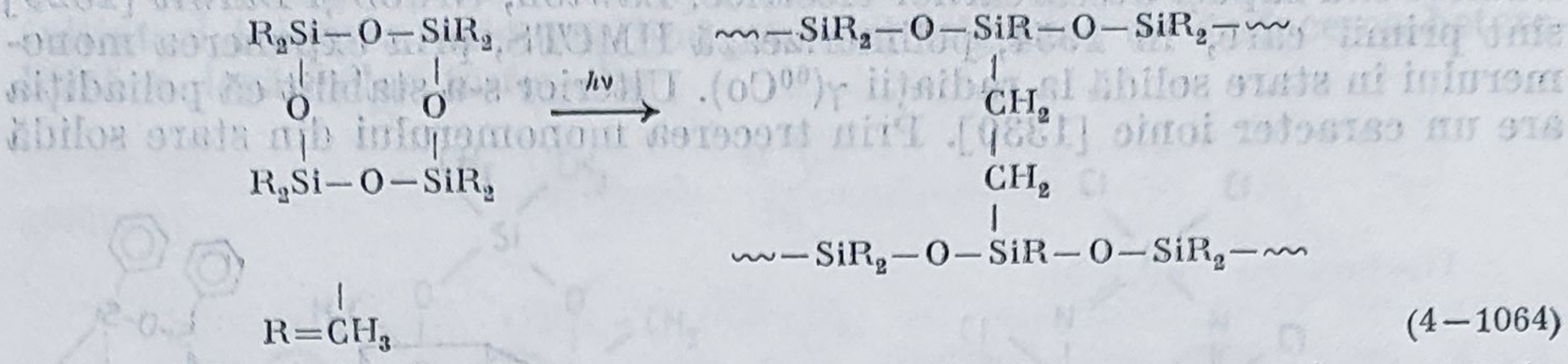
Un interes particular îl reprezintă încatenarea prin iradiere a vinil ciclosiloxanului [1332]. În stare lichidă se obţine un lanţ poliolefinic substituit cu cicluri siloxanice prin polimerizarea grupelor vinilice în timp ce la trecerea în fază solidă poliadiţia heterociclurilor conduce la catene polisiloxanice cu grupe vinilice laterale:



(4—1063)

Structuri reticulate se pot forma prin iradierea în fază solidă a ciclosiloxanilor respectiv participarea în reacţie a substituenţilor (extra-

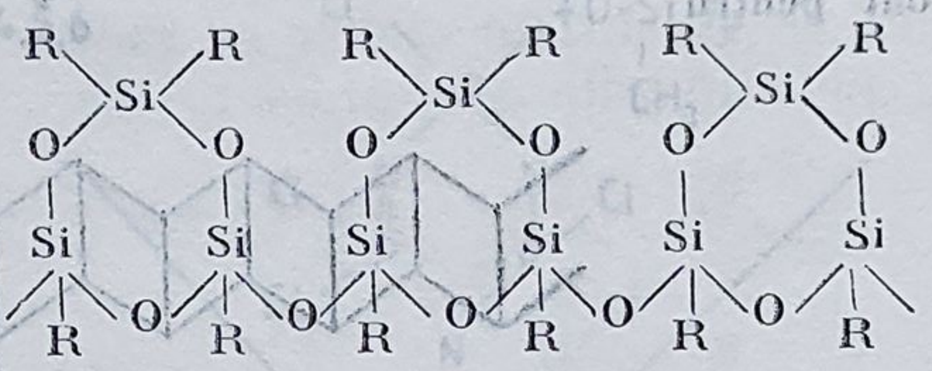
gere protonică) [1333, 1334]:



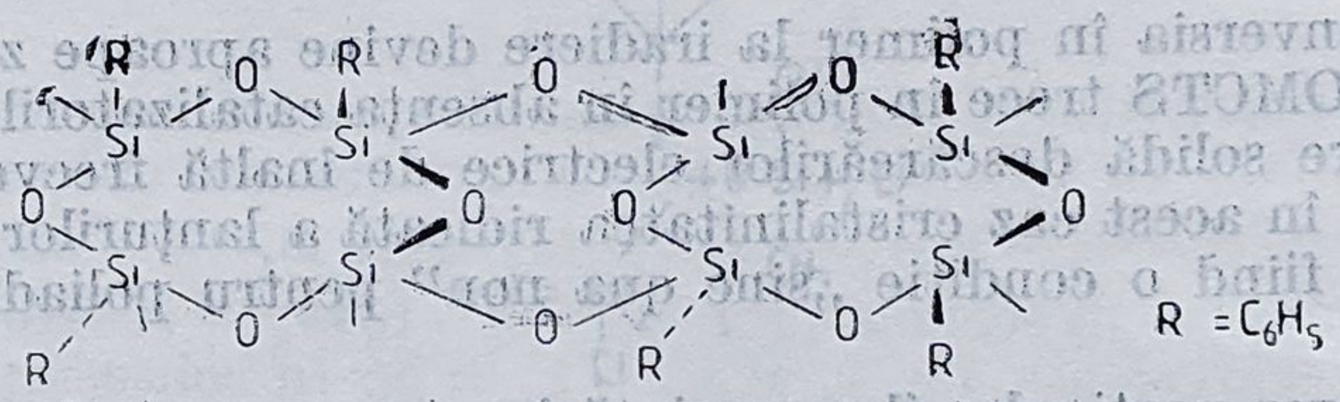
(4—1064)

Organopoliciclosiloxanii se încatenează de asemenea în prezența catalizatorilor, cu specificația că acești derivați sînt: (1) mai reactivi decît organociclosiloxanii bifuncționali și (2) funcționalitatea lor ridicată conduce ușor la structuri reticulate. Alături de compușii spiranici discutați anterior, Andrianov și col. [1334] au raportat poliadiția prin deschidere de ciclu a următoarelor clase de derivați:

— lanțuri policiclice siloxanice lineare sau ciclice:



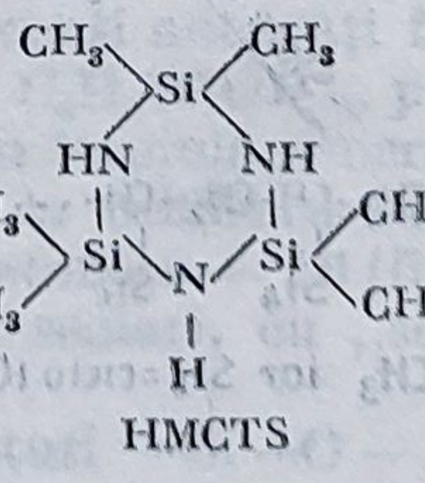
— compuși cu cicluri policondensate (de ex., ciclolineare)



Structurile ciclolineare arătate mai sus au fost preparate prin poliadiție catalizată de baze a produșilor formați la hidroliza feniltrietoxisilanului și feniltriclorsilanului [1335—1337].

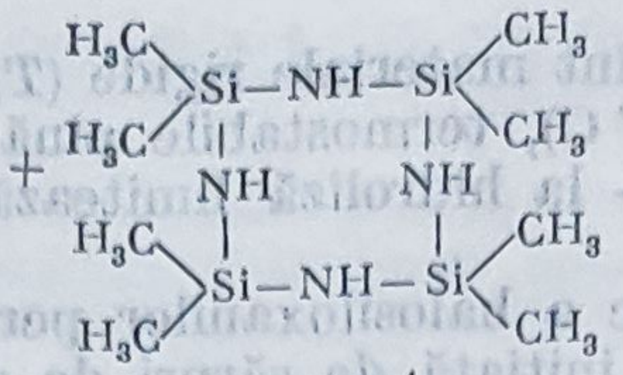
4.6.2. Poliadiția silazanilor ciclici

Diorganociclosilazanii se formează prin reacția dintre diorganodiclorsilani și amoniac sau amine primare. Astfel, la tratarea dimetildiclorsilanului cu amoniac, într-un solvent, se obține un amestec de hexametilciclotrisilazan și octametilciclotetrasilazan [1338, 1339]:



HMCTS

$x = 3$
$y = 3$
$z = 6$

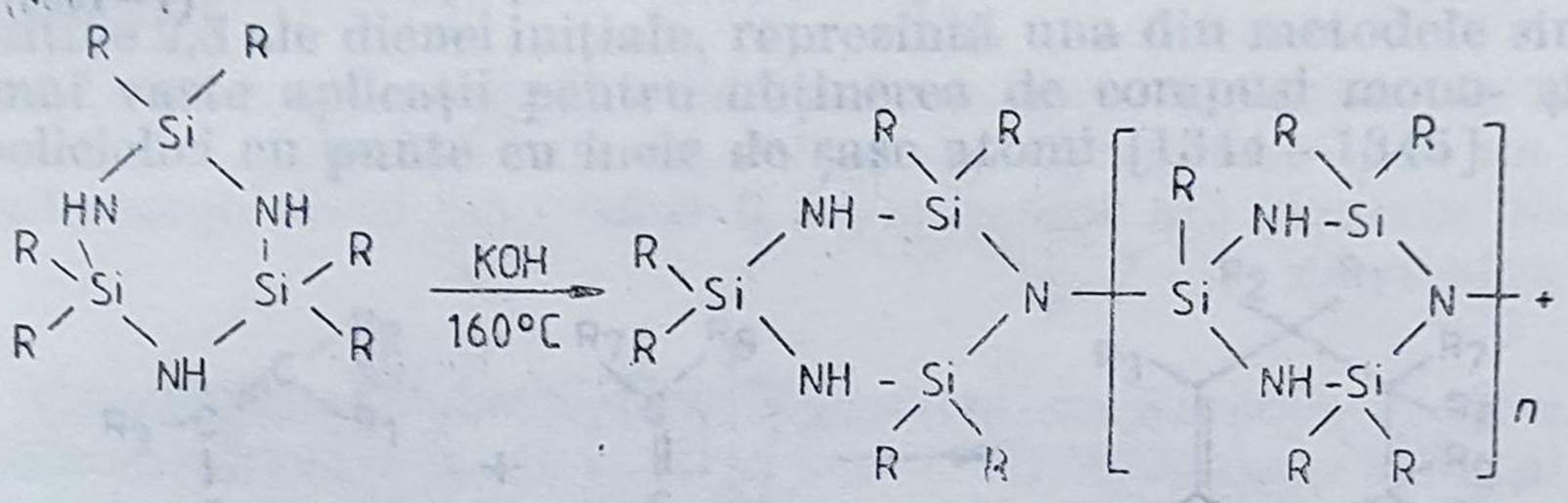


(4—1065)

$x = 4$
$y = 4$
$z = 6$

Dacă reacţiile au loc în soluţii concentrate sau în absenţa solvenţilor se formează un amestec de poli(dimetilsilazani) lineari, $+Si(CH_3)_2NH+_n$ [1340].

Spre deosebire de ciclosiloxani, în prezenţa bazelor nu se obţin polimeri prin deschiderea ciclurilor şi adiţia lor treptată, ci printr-o încatenare condensativă ciclolineară, cînd se elimină CH_4 dacă R este $-CH_3$ sau C_6H_6 dacă R este $-C_6H_5$ [1341]:



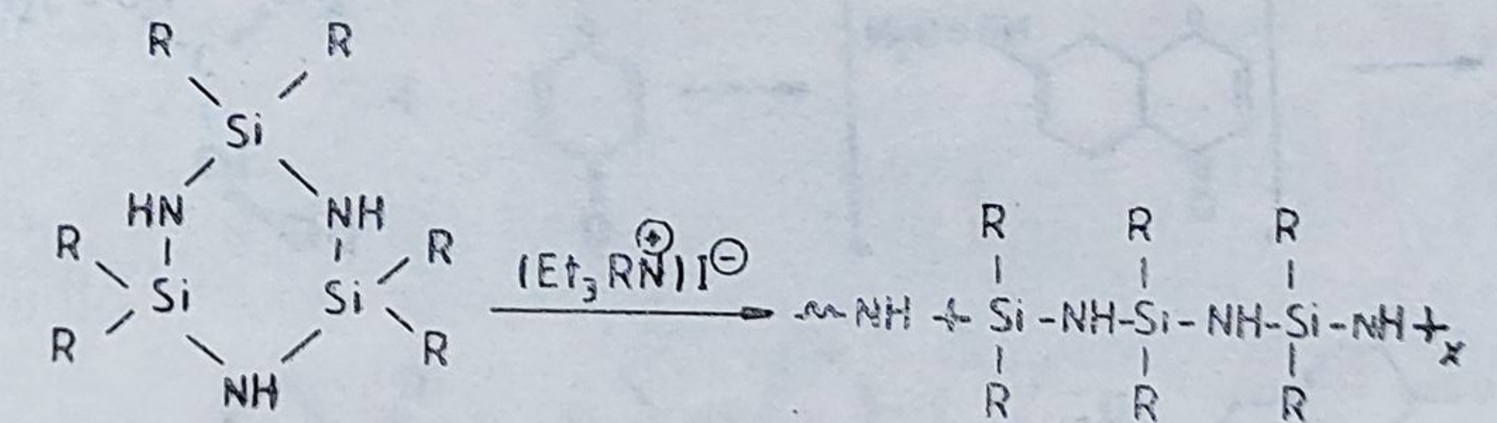
+ A

(4—1066)

unde :

R	$-CH_3$	$-C_6H_5$
A	CH_4	C_6H_6

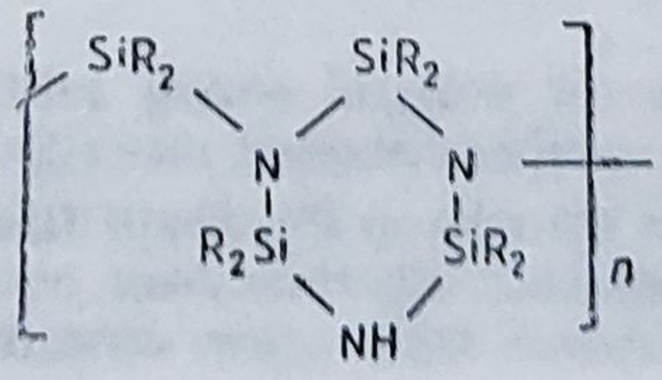
Poliadiţia prin deschiderea ciclurilor se realizează în prezenţa sărurilor cuaternare de amoniu [1341, 1342]:



unde R = $-CH_3$

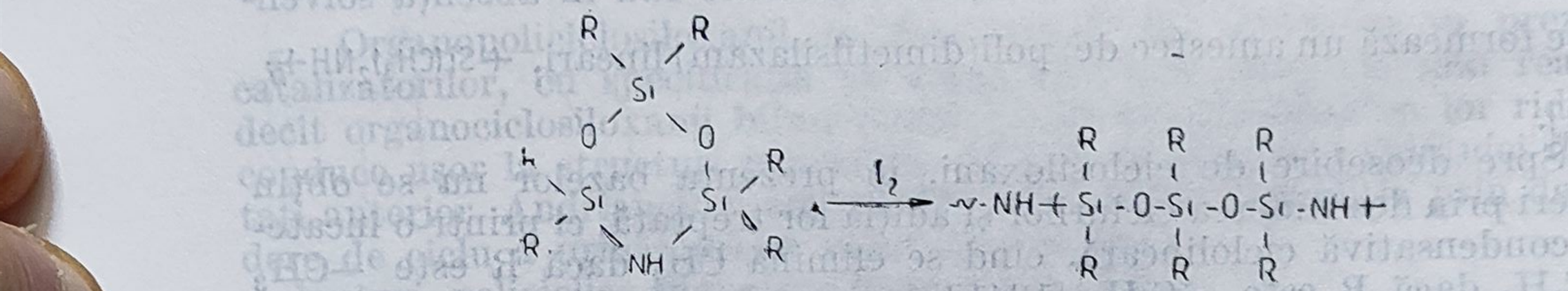
(4—1067)

Totodată, unele procese de condensare însoţesc poliadiţia astfel încît apar defecte pe lanţ cu structuri ciclice de genul :



Poliorganosilazanii sînt materiale rigide (T_o ridicat) cu temperaturi de topire mari ($T \sim 500°$ C), termostabile pînă la 500° C. Susceptibilitatea legăturii —Si— N — la hidroliză limitează utilitatea acestei clase de polimeri.

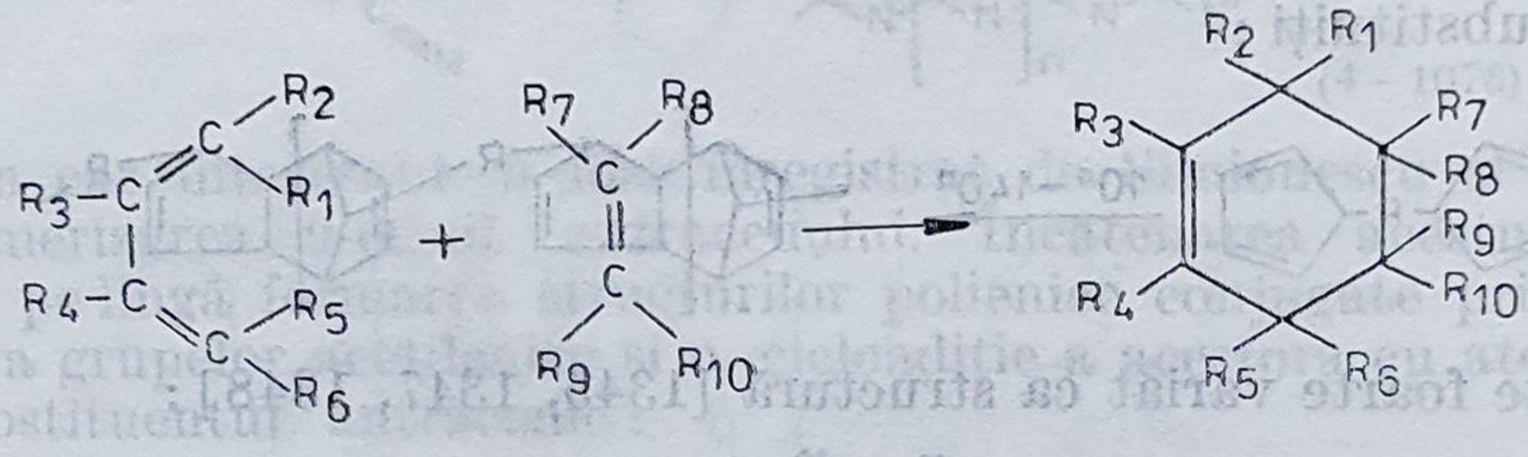
Tratarea cu amoniac a halosiloxanilor permite formarea ciclosiloxazanilor. Prin poliadiţie iniţiată de săruri de amoniu sau iod metalic ciclurile trec în polisiloxazani, într-o manieră comparabilă încatenării ciclosiloxanilor [1343]:



(4—1068)

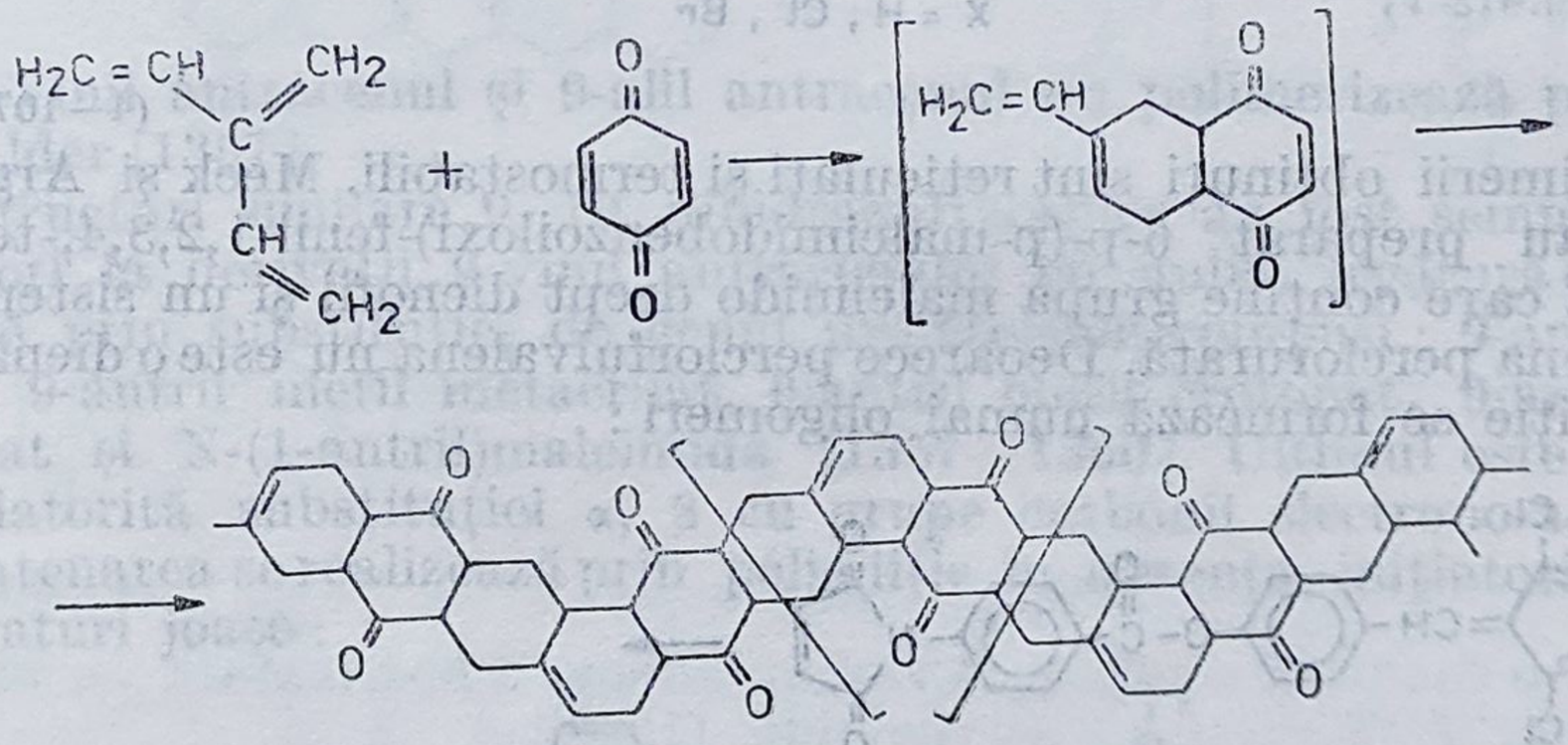
4.7. FORMAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN CICLOADIȚII DIELS-ALDER REPETATE

Reacția caracteristică 1,3 dienelor aciclice și ciclice, ce constă în adiția 1,4 a acestora la alchene (cicloadiție 4+2, D. Diels și K. Alder, 1928) și formarea compușilor cu inel de șase atomi avînd o dublă legătură în pozițiile 2,3 ale dienei inițiale, reprezintă una din metodele sintetice cu cele mai vaste aplicații pentru obținerea de compuși mono- și biciclici sau policiclici cu punte cu inele de șase atomi [1344—1345]:



(4—1069)

Primii care au aplicat această cicloadiție la sinteza compușilor macromoleculari au fost Bailey și Economy [1346]. Ei au obținut o serie de polimeri scalari prin reacția 2-vinil-1,3-butadienei cu benzochinonă:



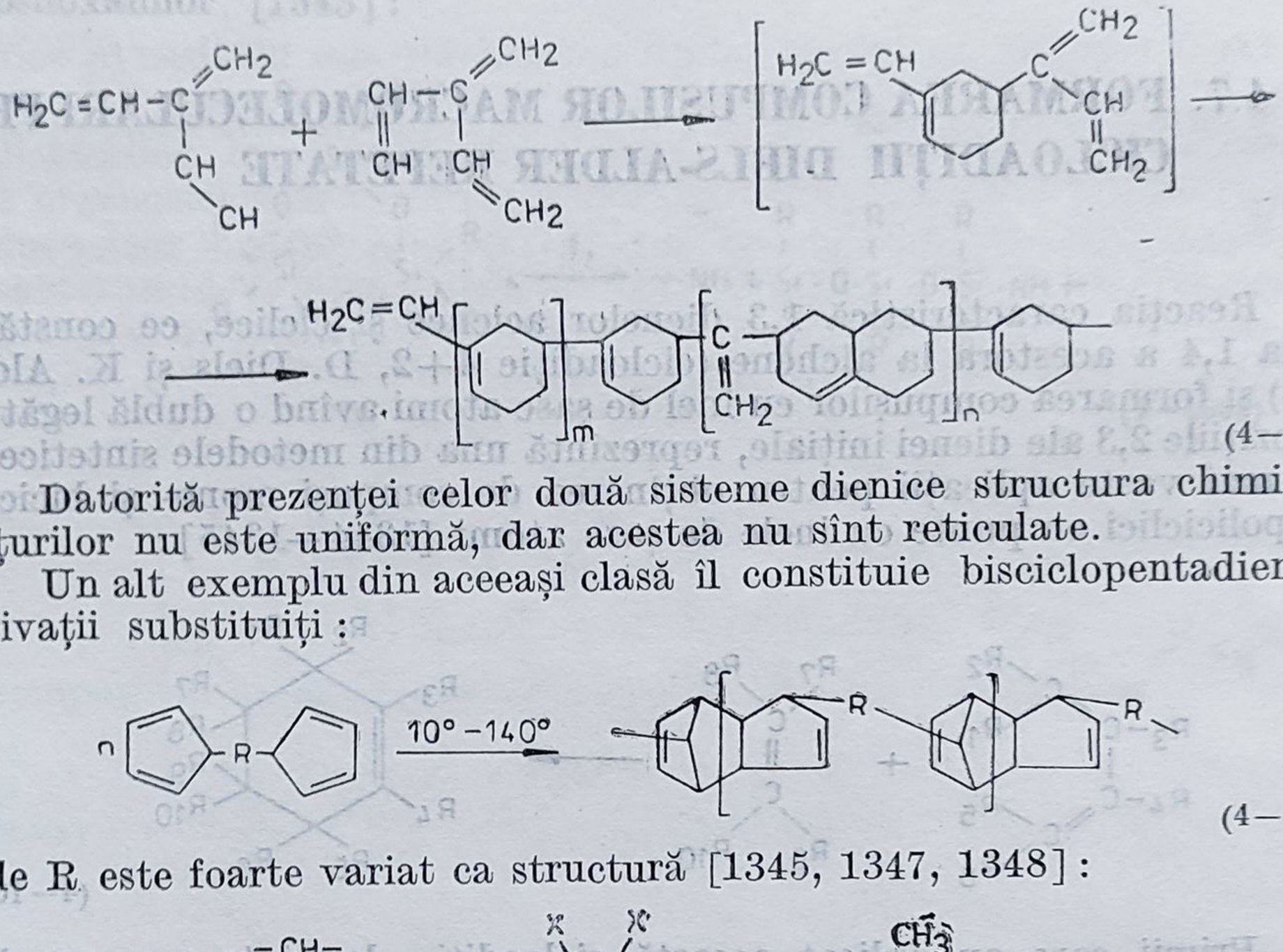
(4—1070)

Poliadiția Diels-Alder poate implica un singur monomer (a), doi monomeri bifuncționali (b) sau pseudobisdiene (c).

În primul caz (a) atît diena cît și agentul dienofil se regăsesc în același derivat. Reactivitatea monomerului trebuie să fie suficient de ridicată spre a permite formarea compușilor macromoleculari, dar controla-

bilă pentru a se putea sintetiza și purifica în condiții în care poliadiția nu este favorizată.

Monomer reprezentativ pentru clasa (a) de derivați este 2-vinil butadiena. Deși această trienă nu conține două sisteme dienice independente, deoarece ele sînt conjugate, prin dimerizare se formează o structură care constă în esență din două diene separate și o dublă legătură activată ce oacă un rol dienofil :



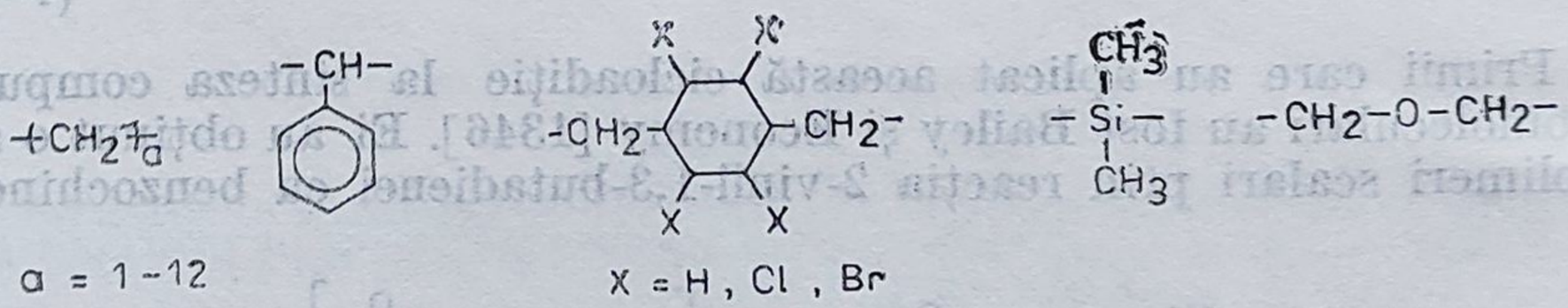
(4—1071)

Datorită prezenței celor două sisteme dienice structura chimică a lanțurilor nu este uniformă, dar acestea nu sînt reticulate.

Un alt exemplu din aceeași clasă îl constituie bisciclopentadiena și derivații substituiți :

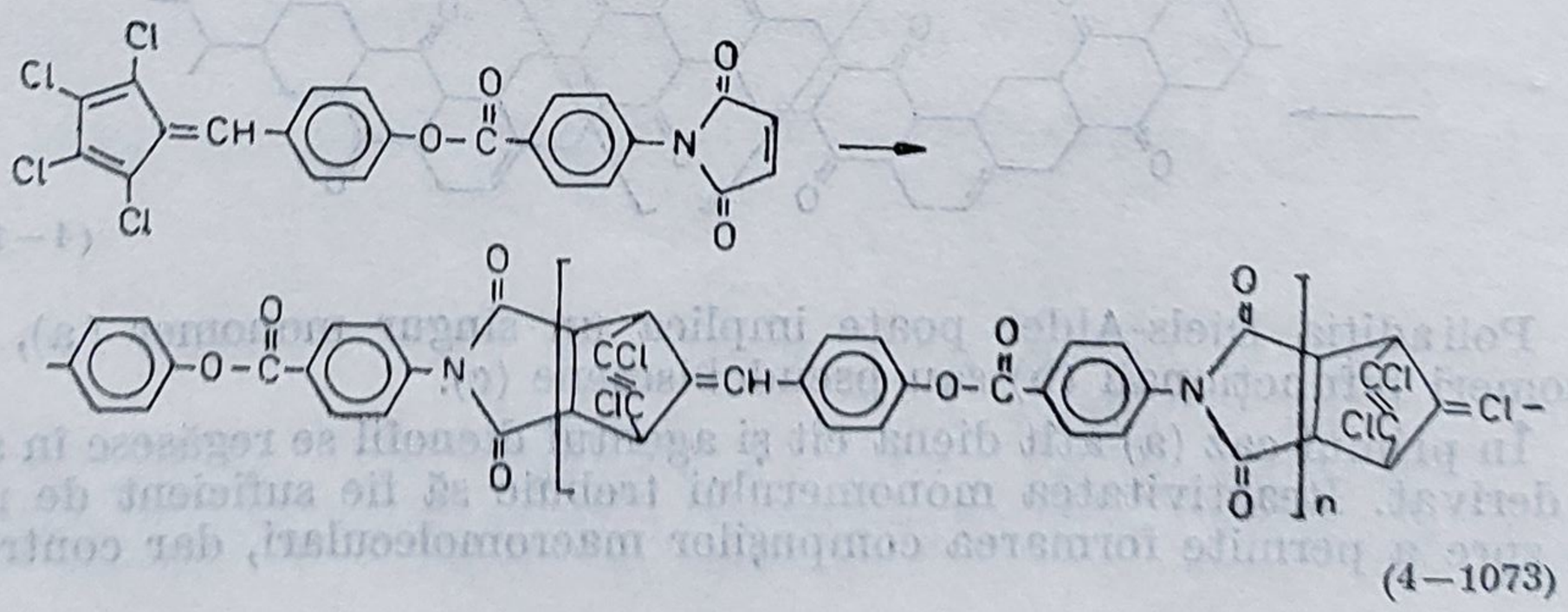
(4—1072)

unde R este foarte variat ca structură [1345, 1347, 1348] :



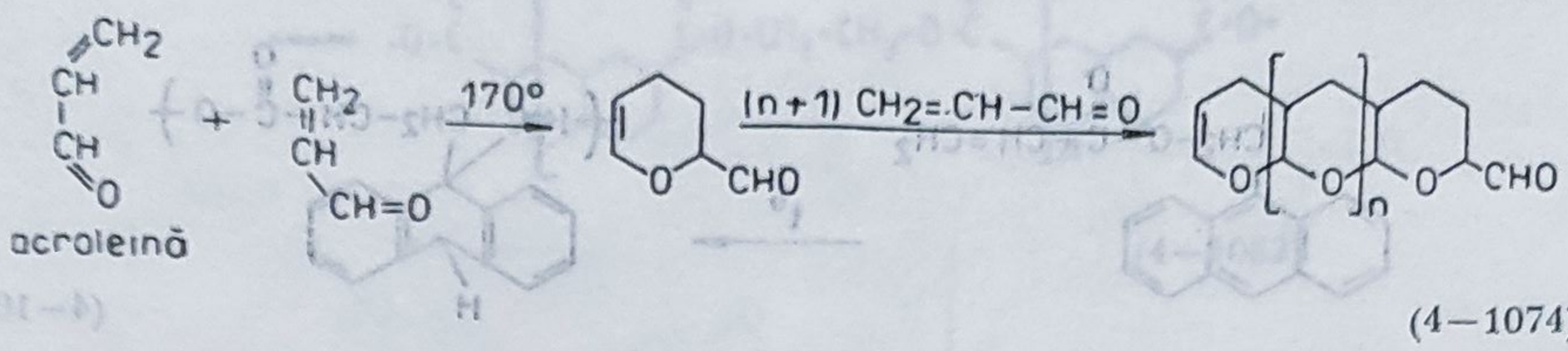
(4—1072a)

Polimerii obținuți sînt reticulați și termostabili. Meek și Argabright [1349] au preparat 6-p-(p-maleimidobenzoiloxi)-fenil-1,2,3,4,-tetraclor-fulvalenă care conține grupa maleimido drept dienofil și un sistem dienic în fulvalena percloruratată. Deoarece perclorfulvalena nu este o dienă activă, la poliadiție se formează numai oligomeri :



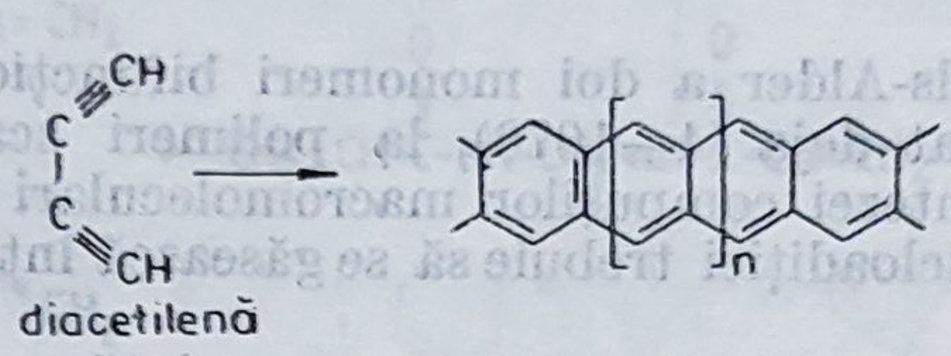
(4—1073)

Alți monomeri cu comportare similară sînt acroleina [1350] și metacroleina [1351]:



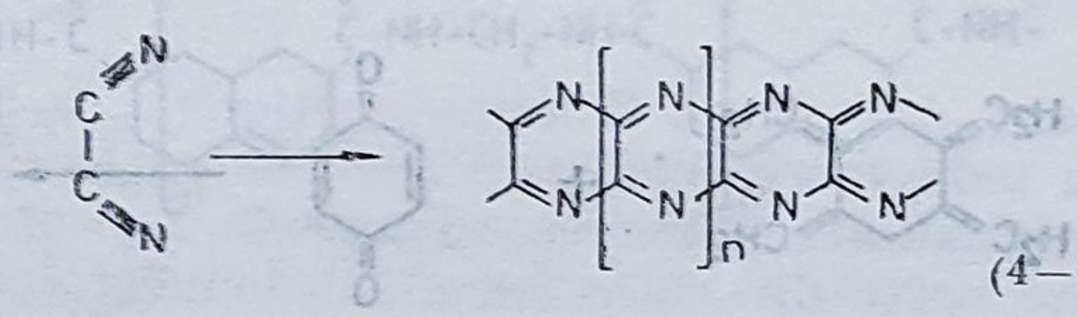
(4—1074)

diacetilena [1352, 1353] și difenilbutadiina [1354]:



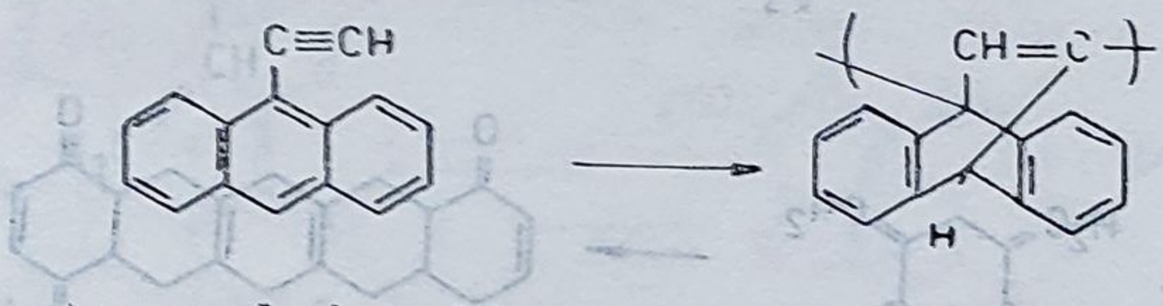
(4—1075)

sau cianogenul [1355]:



(4—1076)

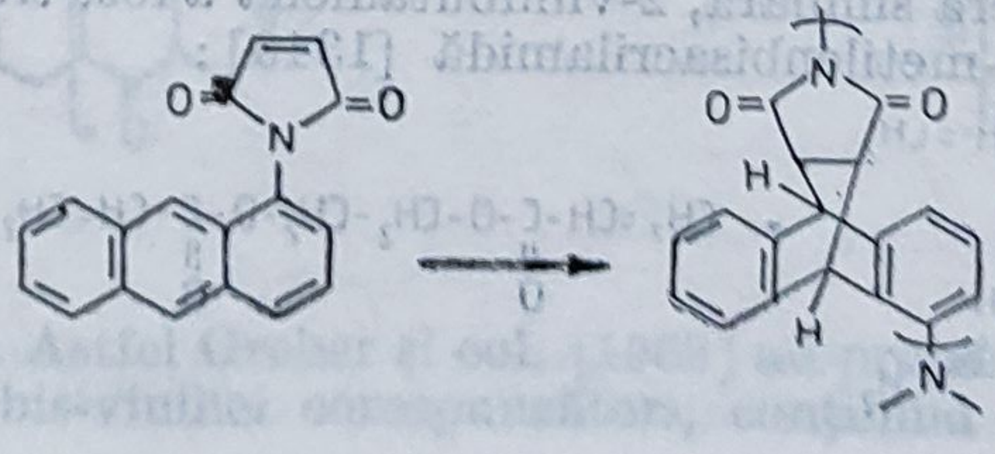
Un caz interesant a fost înregistrat de Simionescu și col. [1356] la polimerizarea 9-etinil antracenului. Încatenarea acestui monomer implică pe lîngă formarea structurilor polienice conjugate prin deschiderea 1,2 a grupelor acetilenice și o cicloadiție a acestora cu atomii 9 și 10 din substituentul antracenic:



(4—1077)

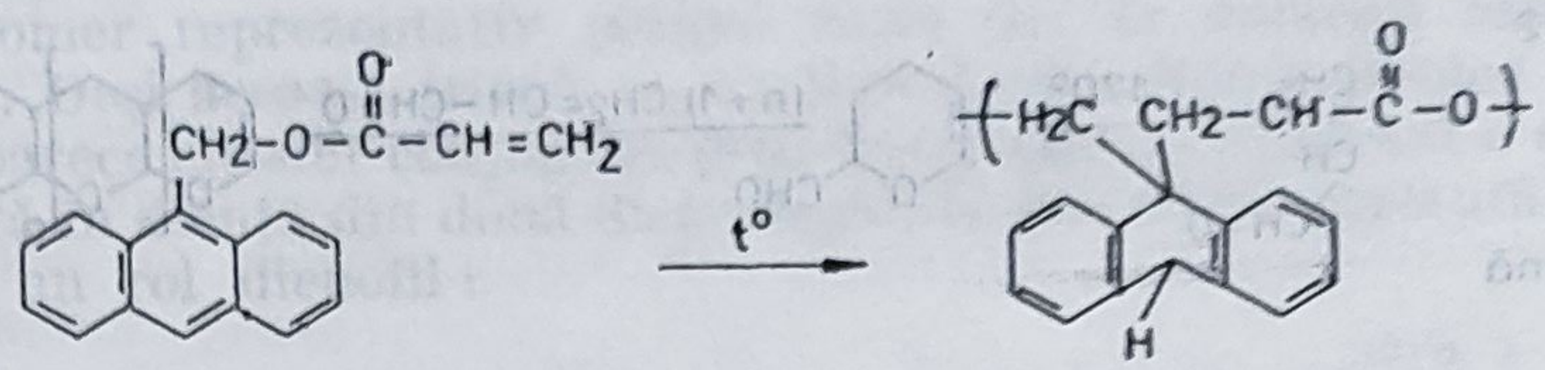
9-Vinil antracenul și 9-alil antracenul nu polimerizează prin reacții Diels-Alder [1357].

Structuri similare 9, 10 dihidroantracenice au fost semnalate însă de autori la derivații 9-vinil antracenului cu dubla legătură electrofilic activată prin substituție, de genul următorilor compuși: 9-antril metil acrilat, 9-antril metil metacrilat, 9-antril metil crotonat, 9-antril metil propiolat și N-(1-antril)maleimida [1357—1360]. Ultimul este foarte reactiv datorită substituției α, β cu grupe carbonil electrono-acceptoare, iar încatenarea se realizează prin poliadiție în absența inițiatorilor și la temperaturi joase:



(4—1078)

în timp ce polimerizarea termică a 9-antril metil acrilatului decurge exclusiv prin cicloadiţii Diels-Alder :



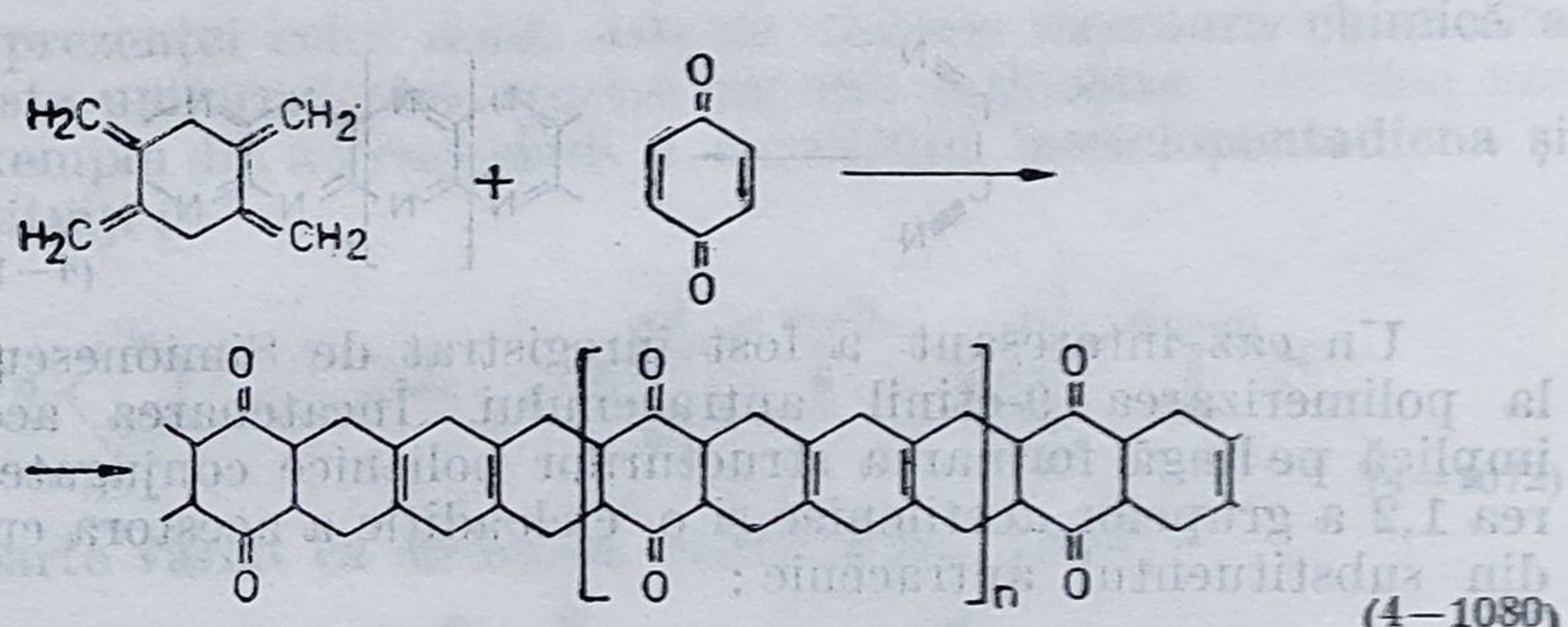
(4—1079)

Derivatul etinilic corespunzător se încatenează preferenţial prin alte mecanisme.

Poliadiţia Diels-Alder a doi monomeri bifuncţionali (b) conduce, după cum s-a arătat deja (4—1070), la polimeri scalari termostabili.

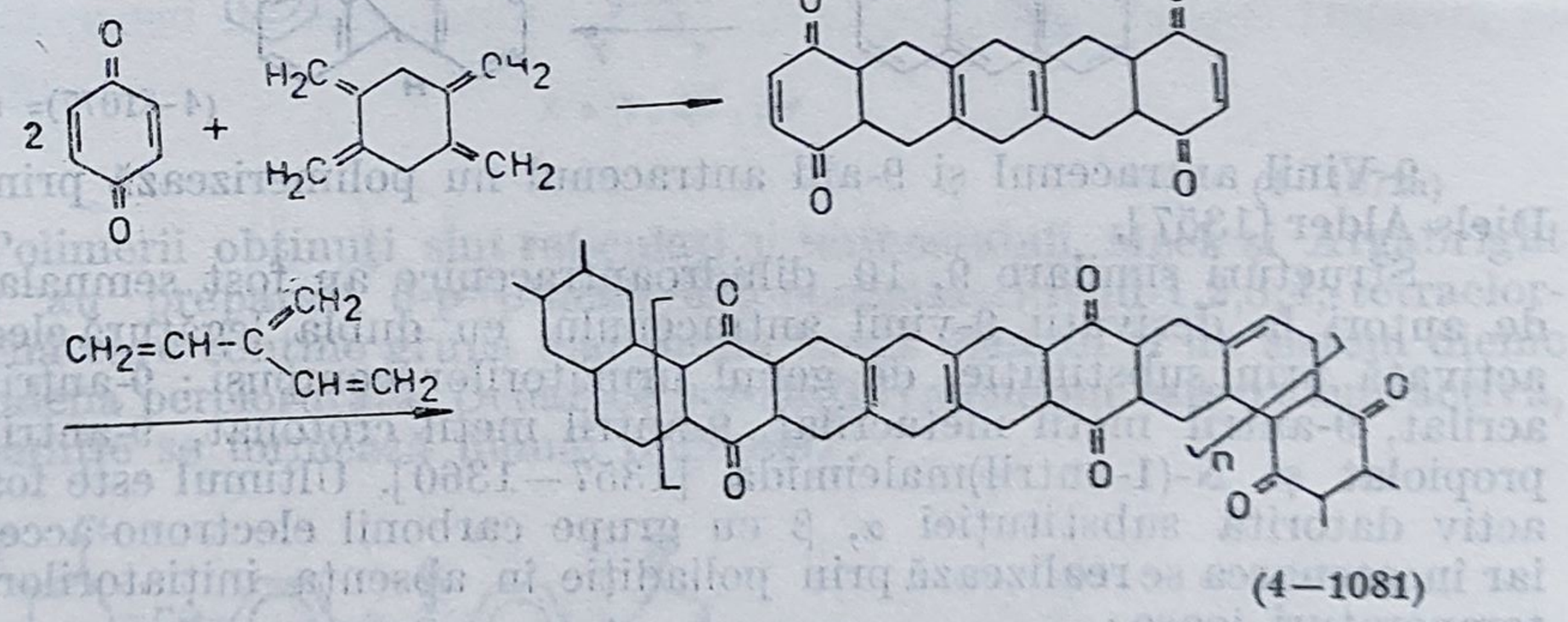
În vederea sintezei compuşilor macromoleculari cele două componente iniţiale ale cicloadiţiei trebuie să se găsească într-un raport strict stoichiometric.

O variantă a poliadiţiei (4—1070) o reprezintă reacţia dintre 1,2,4,5 tetrametilenciclohexena şi chinonă [1361] :



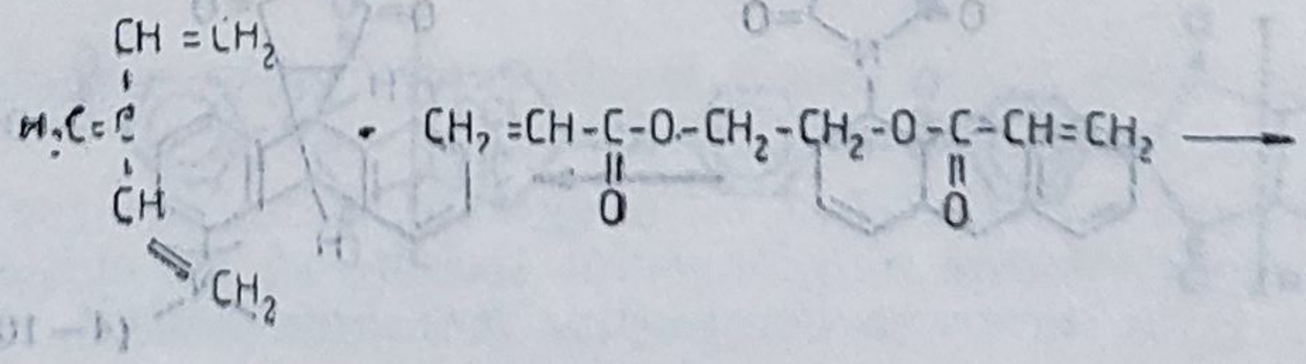
(4—1080)

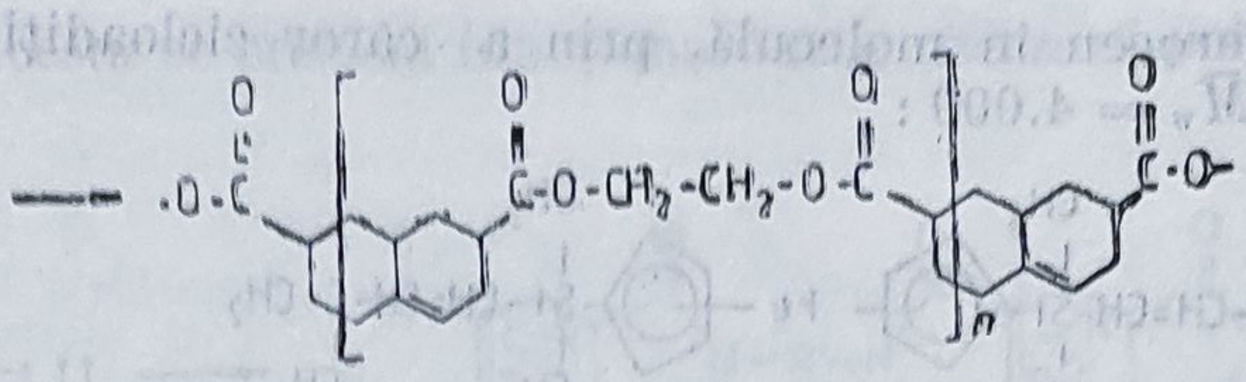
sau [1345] :



(4—1081)

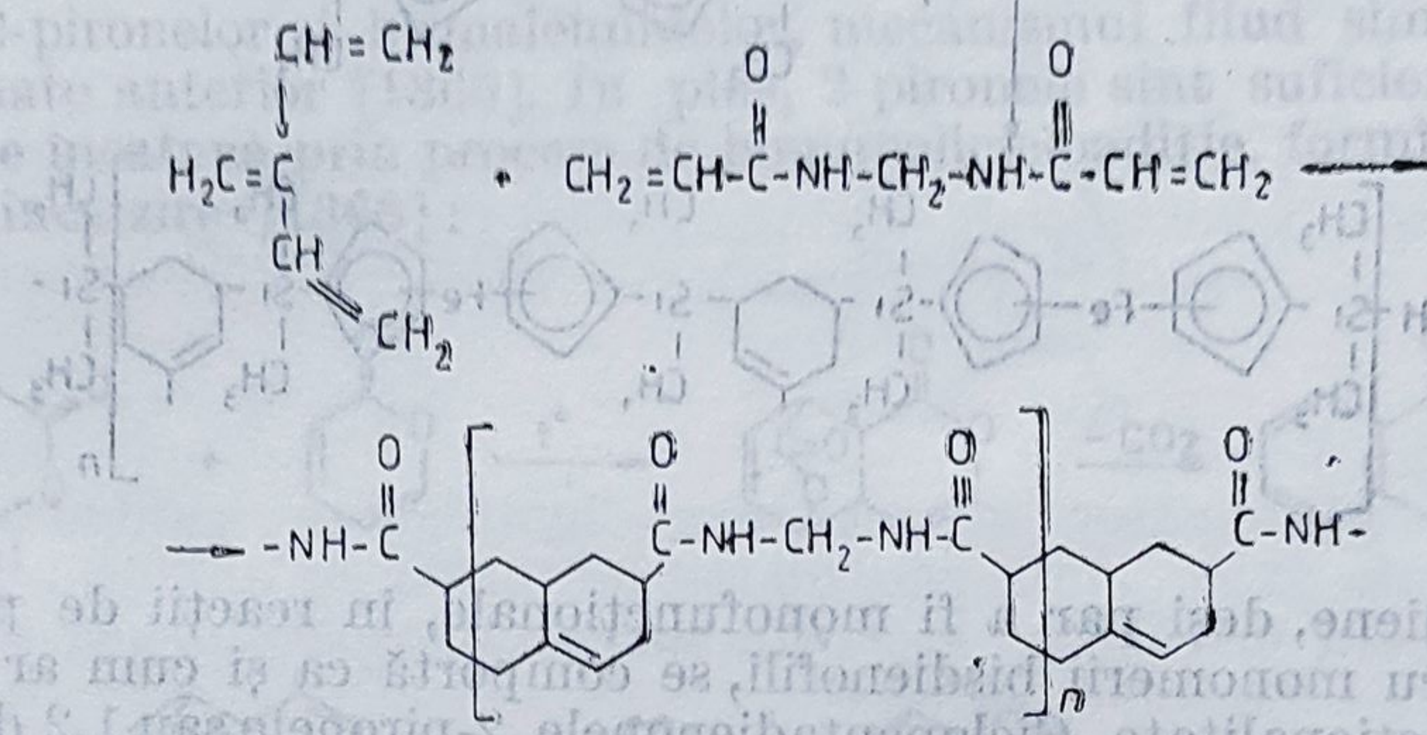
Într-o manieră similară, 2-vinilbutadiena a fost tratată cu bisacrilat de etilen şi N,N'-metilenbisacrilamidă [1346] :





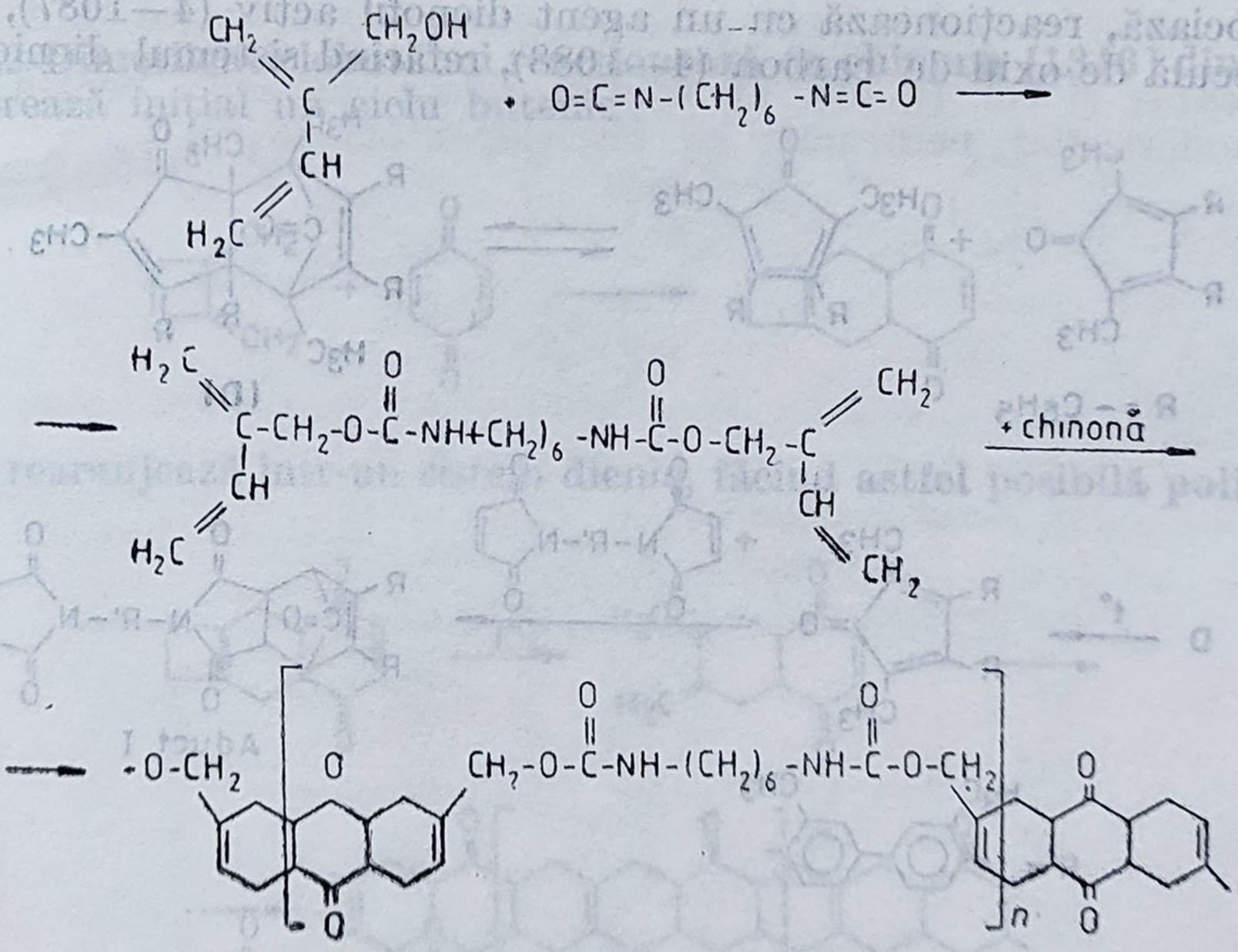
(4—1082)

Si



(4—1083)

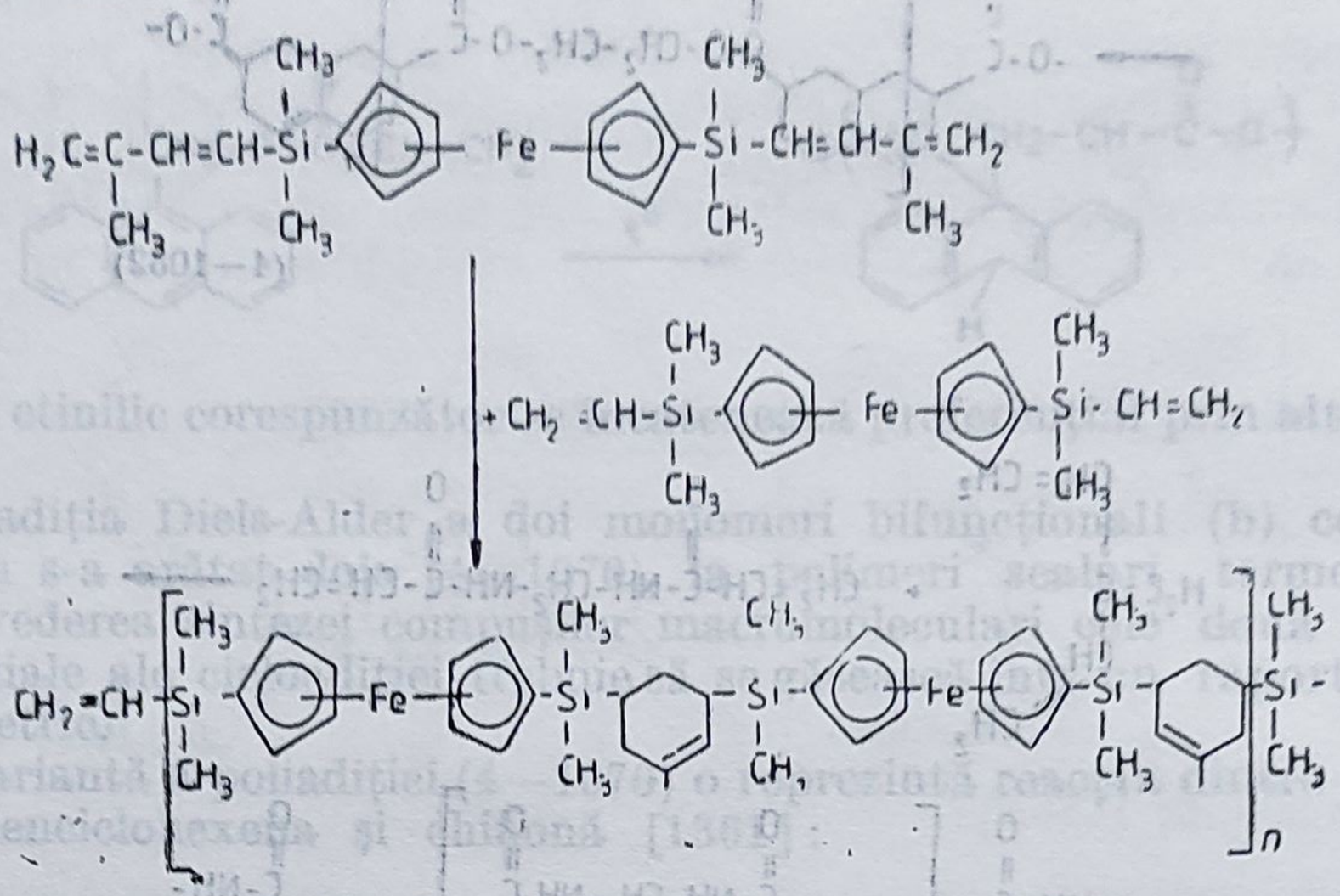
Bisdienele pot fi construite în multiple variante ce conduc în final la structuri poliuretanice :



(4—1084)

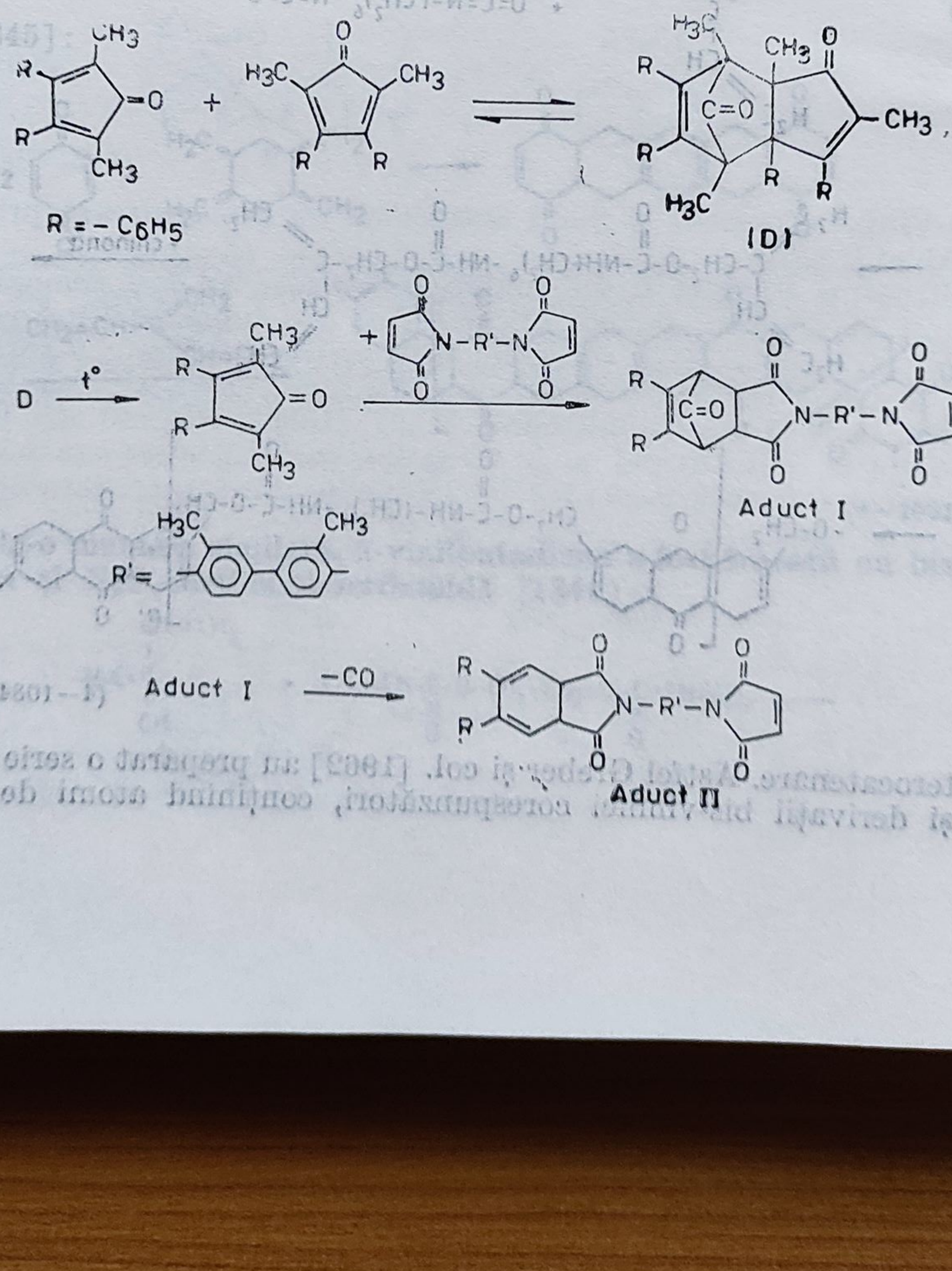
sau heterocatenare. Astfel Greber şi col. [1962] au preparat o serie de bisdiene şi derivaţii bis-vinilici corespunzători, conţinînd atomi de siliciu

şi nuclee de feroçen în moleculă, prin a căror cicloadiţie s-au obţinut polimeri cu $\bar{M}_n = 4.000$:



(4—1085)

Unele diene, deşi par a fi monofuncţionale, în reacţii de poliadiţie Diels-Alder cu monomerii bisdienofili, se comportă ca şi cum ar dispune de dublă funcţionalitate. Ciclopentadienonele, 2-pironele sau 1,2 dimetilen ciclobutanul fac parte din clasa pseudobisdienelor (c) deoarece prin rearanjare sau descompunerea aductului iniţial, se generează o nouă structură dienică. Astfel, 2,5-dimetil-3,4-difenilciclopentadienona formează în mod reversibil un aduct (dimer, D), (4—1086), care la încălzire, pe măsură ce disociază, reacţionează cu un agent dienofil activ (4—1087), elimină o moleculă de oxid de carbon (4—1088), refăcînd sistemul dienic :

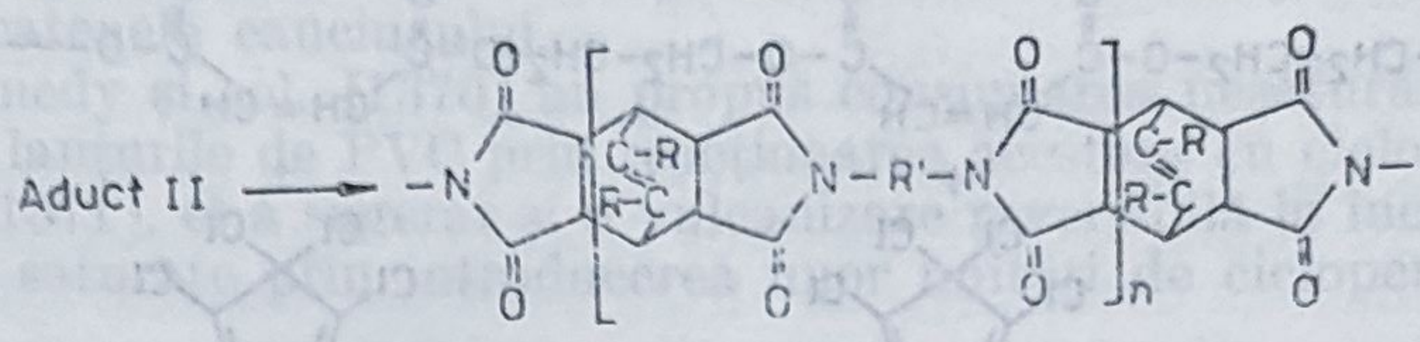


(4—1086)

(4—1087)

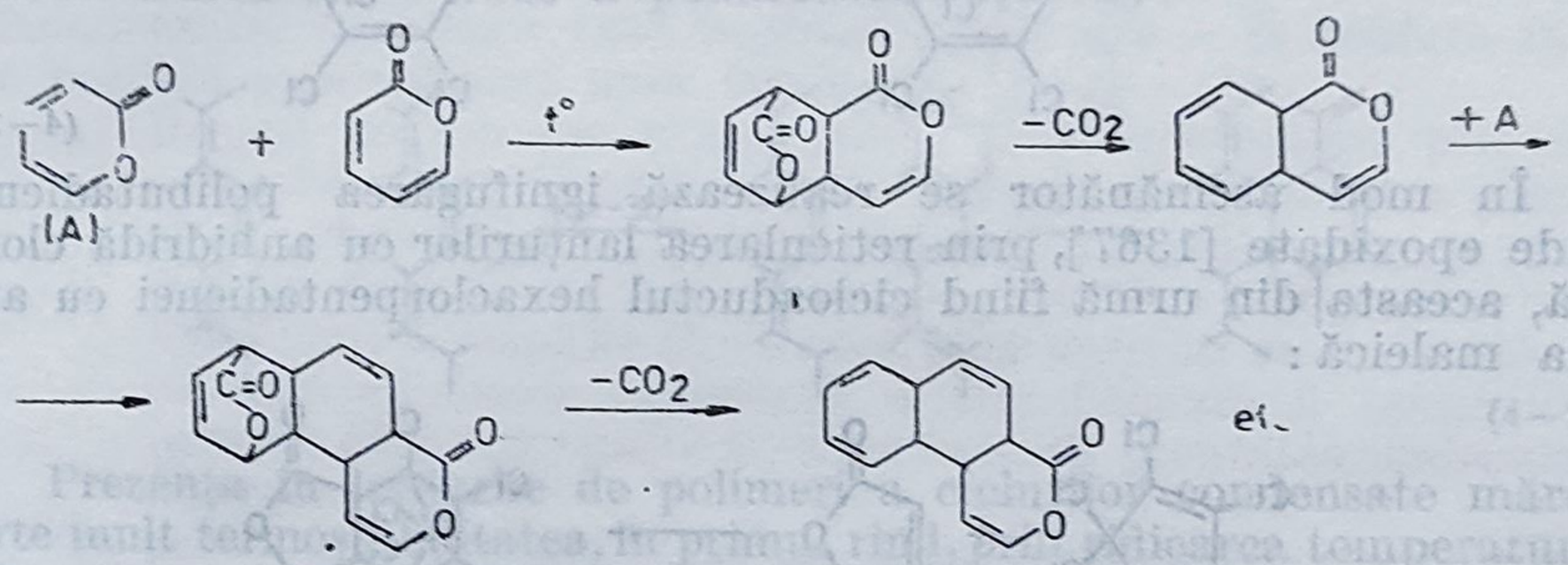
(4—1088)

În felul acesta se creează funcționalitatea necesară poliadiției [1363, 1364]:



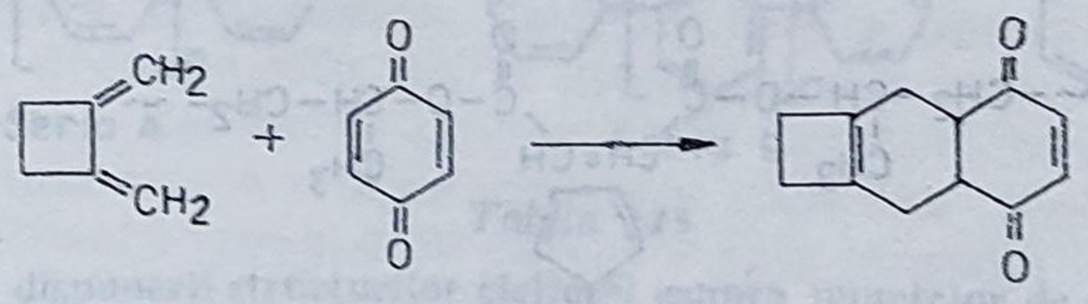
(4—1089)

Polimeri Diels-Alder cu mase moleculare mari se obțin urmare a cicloadiției 2-pironelor și bismaleimidelor, mecanismul fiind similar reacțiilor menționate anterior [1365]. În plus, 2-pironele sînt suficient de reactive spre a se încatena prin procese de homopolicicloadiție, formînd rășini prin simplă încălzire [1366]:



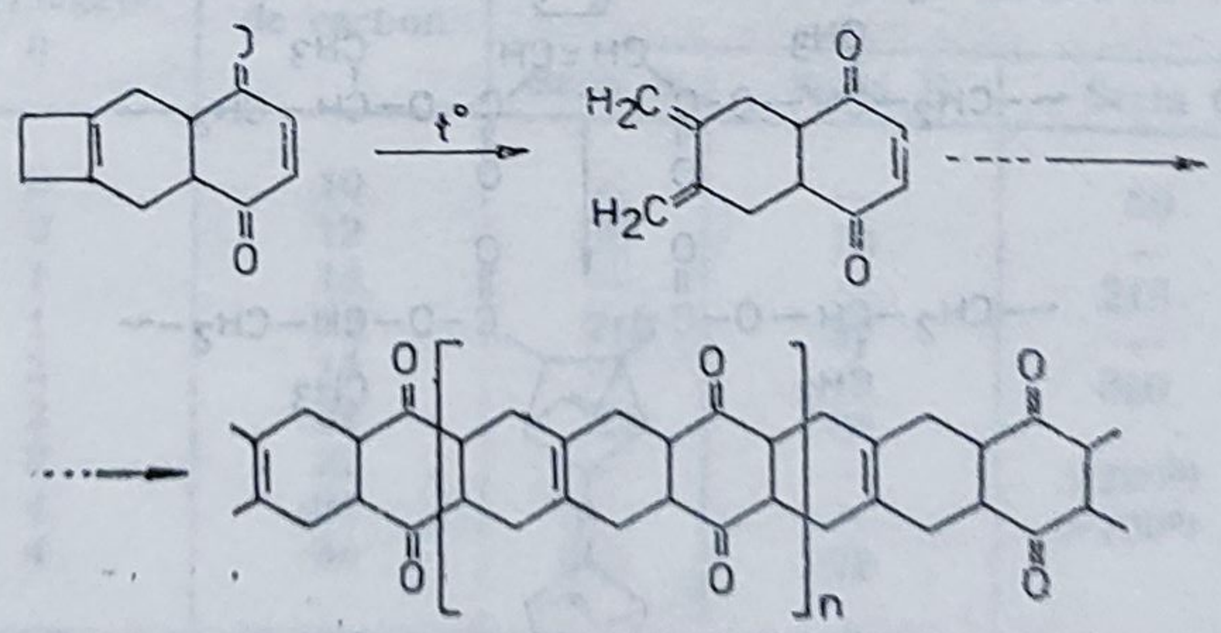
(4—1090)

1,2-Dimetilenciclobutanul reacționează cu chinona [1346] dînd aduct ce păstrează inițial un ciclu butenic:



(4—1091)

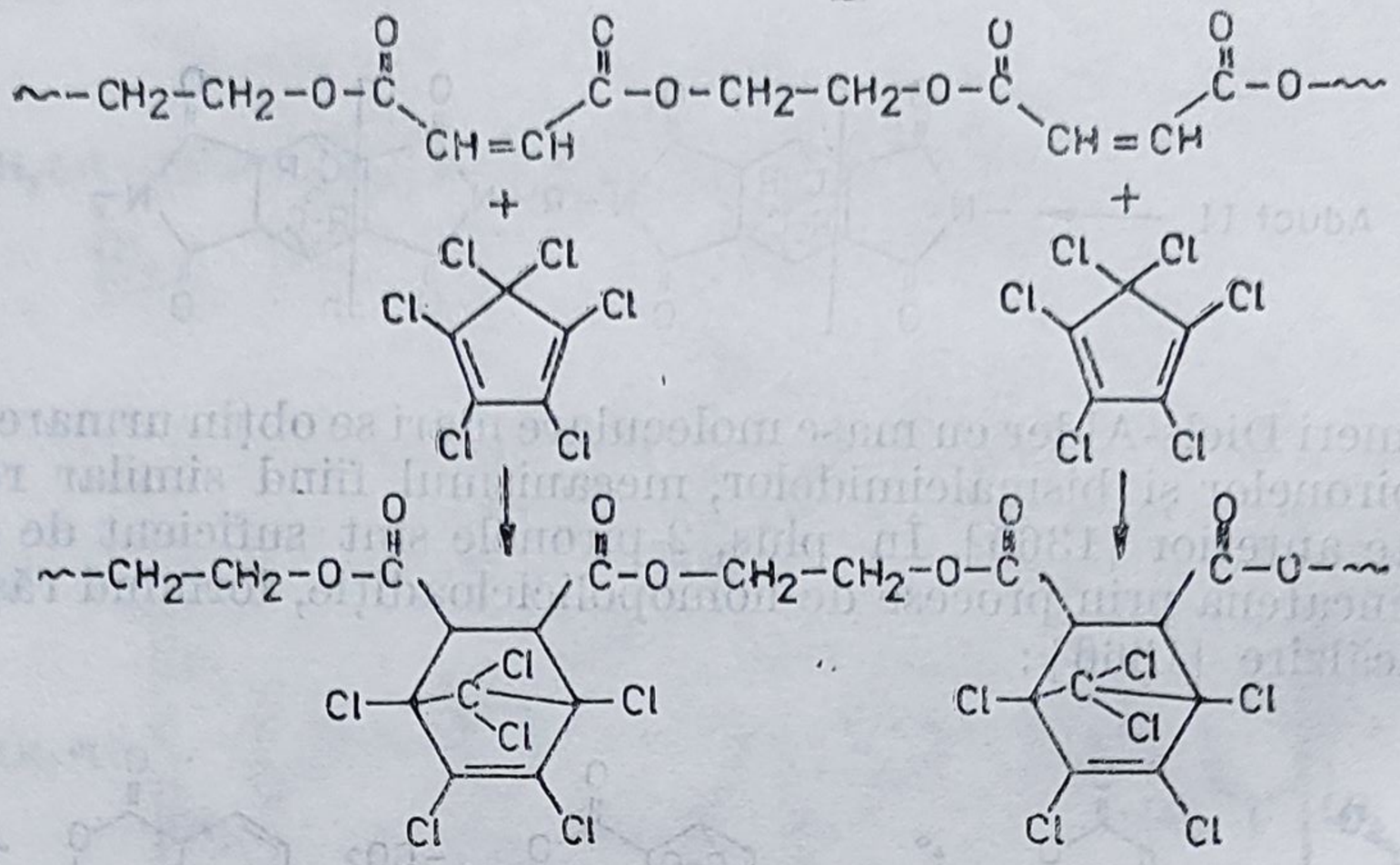
care se rearanjează într-un sistem dienic, făcînd astfel posibilă poliadiția:



(4—1092)

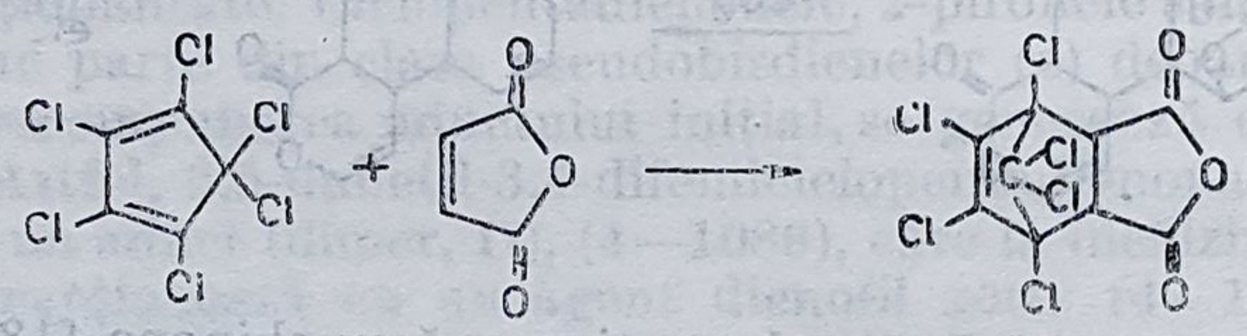
Compușii macromoleculari nesaturați pot fi modificați ușor, într-un mod controlabil, prin cicloadiții Diels-Alder. De exemplu, polies-

terii nesaturați pot fi astfel ignifugați prin tratarea cu hexaclorpentadienă [1345].



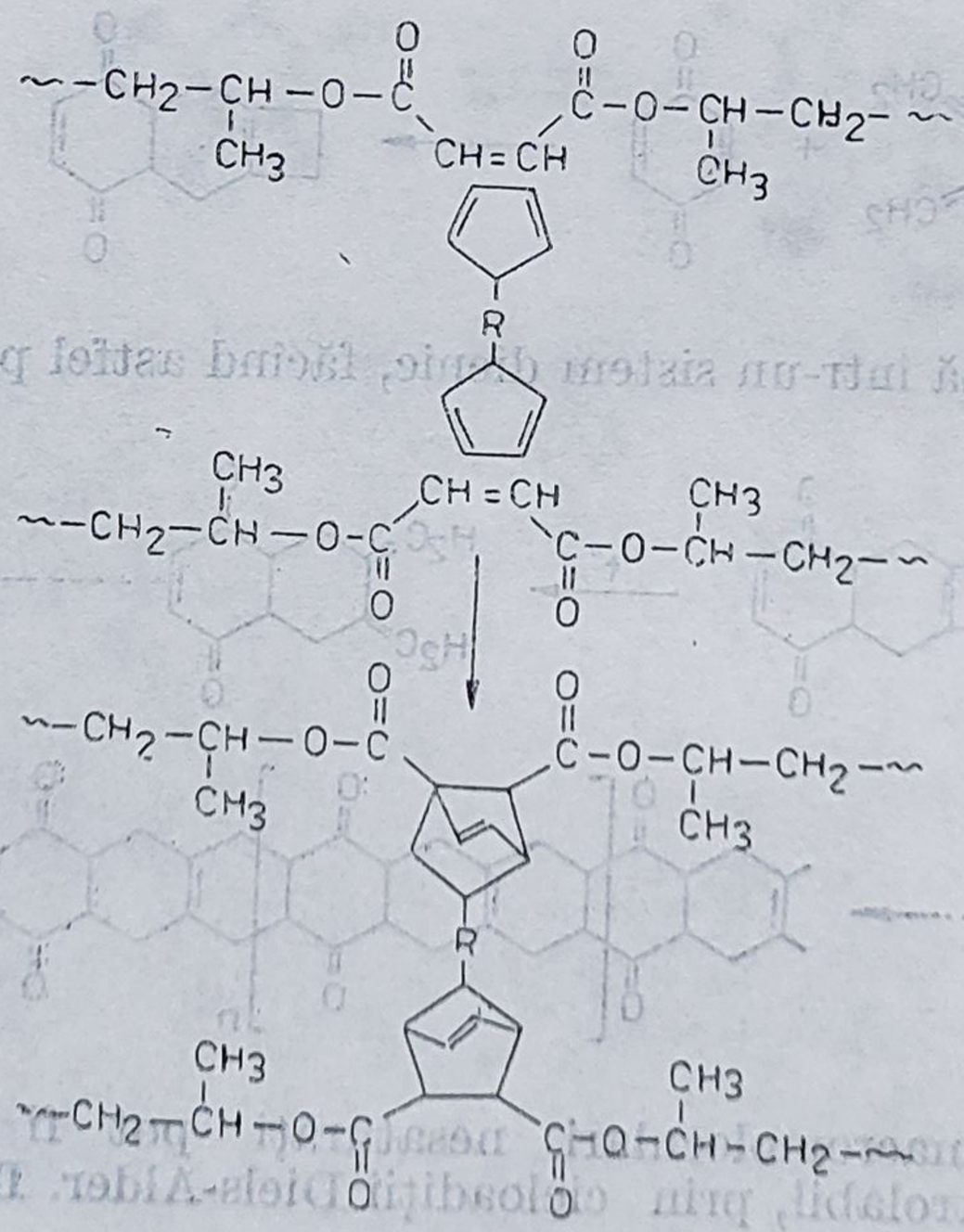
(4—1093)

În mod asemănător se realizează ignifugarea polibutadienelor lichide epoxidate [1367], prin reticularea lanțurilor cu anhidridă clorendrică, aceasta din urmă fiind cicloaductul hexaclorpentadienei cu anhidrida maleică :



(4—1094)

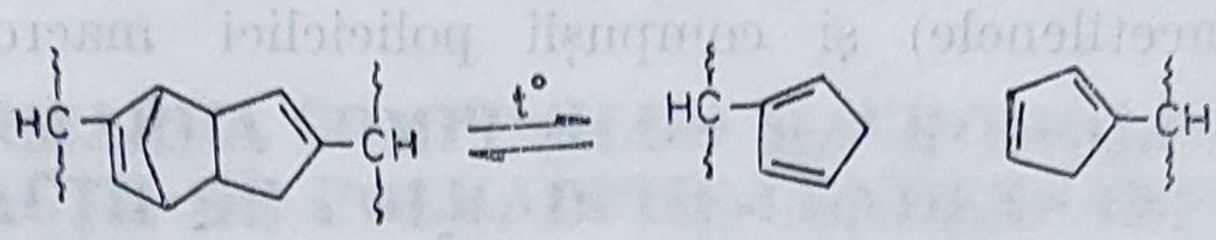
Renner și col. ([1368] au utilizat aceste cicloadiții pentru reticularea poliesterilor nesaturați cu bisciclopentadiene :



(4—1095)

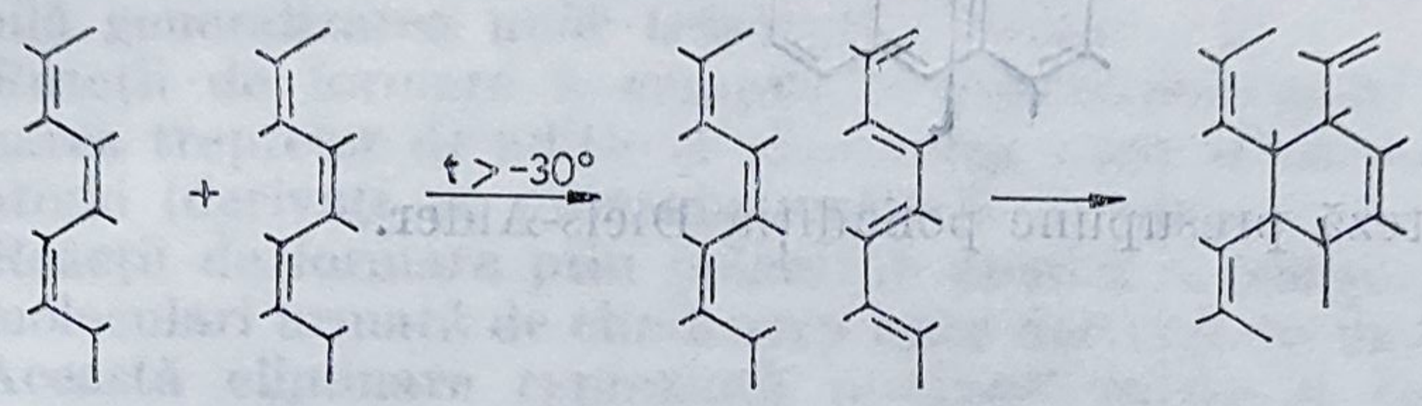
iar Kehn [1369] a folosit de asemenea cicloadiţiile Diels-Alder pentru vulcanizarea cauciucurilor butil halogenate cu bismaleimide. În acest ultim exemplu sistemul dienic se generează la încălzire prin eliminare de HX din catenele cauciucului.

Kennedy şi col. [1370] au propus consumarea nesaturărilor (defectelor) din lanţurile de PVC prin reacţionarea acestora cu ciclopentadienă. Similar, [1371], el a sugerat şi o vulcanizare reversibilă la încălzirea cauciucurilor saturate prin introducerea unor unităţi de ciclopentadienă:



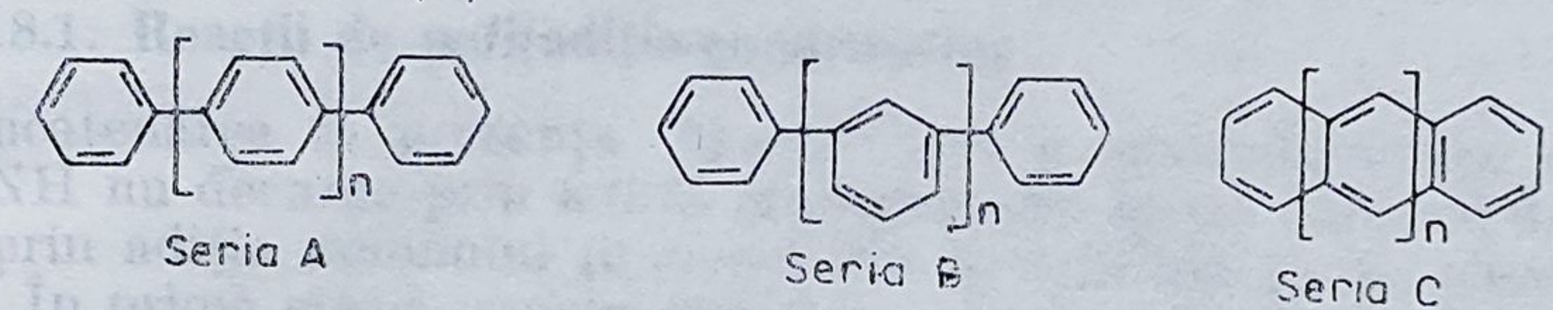
(4—1096)

Reticulări prin cicloadiţia Diels-Alder au fost propuse şi de către Simionescu şi col. [1372] spre a explica apariţia defectelor de conjugare la izomerizarea *cis* → *trans* a poliacetilenei [1372]:



(4—1097)

Prezenţa în lanţurile de polimeri a ciclurilor condensate măreşte foarte mult termostabilitatea, în primul rînd, prin ridicarea temperaturilor de înmuiere sau topire. Tabela 145 prezintă spre exemplificare creşterea punctelor de topire prin trecerea de la structuri ciclice legate (A şi B) la structuri cumulate (C).



(4—1098)

Tabela 145

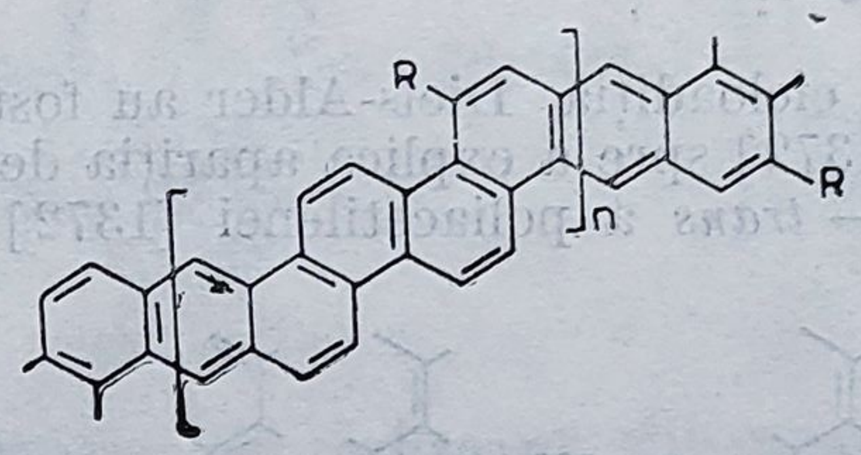
Efectul dispunerii structurilor ciclice[a] asupra punctelor de topire [1345]

Numărul de cicluri legate, *n*	Nr. atomi de carbon	Temperatura de topire, °C		
		Seria A	Seria B	Seria C
0	10	—	—	80
0	12	70	70	—
1	14	—	—	218
1	18	213	87	—
2	18	—	—	360
2	24	320	86	
3	22	—	—	>290[b]
4	26	—	—	>500[c]
4	36	395	98	

a) structurile conform (4—1098).
b) se descompune la topire
c) se descompune înainte de a se topi.

În cazurile în care reacţiile inverse (de depolimerizare) nu sînt importante la temperaturi înalte ($> 300°C$), rezistenţa termică a polimerilor Diels-Alder se poate mări prin aromatizarea (tratament termic) ciclurilor. Astfel, alături de policondensare, ciclo(poli)adiţia 4+2 reprezintă o altă cale controlabilă de sinteză a structurilor macromoleculare termostabile.

În plus, structurile macromoleculare solubile, cu un sistem de electroni conjugaţi pe lanţ asigură o serie de proprietăţi optico-electronice deosebite valorificabile în tehnicile de vîrf. Printre acestea G. Wagner [1373] citează poli(diacetilenele) şi compuşii policiclici macromoleculari de tipul (D):



(D)

a căror sinteză presupune poliadiţia Diels-Alder.

4.8. FORMAREA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI PRIN REACȚII DE POLI(ADIȚIE-CONDENSARE)

O întreagă gamă de polimeri se sintetizează prin reacții ce prezintă atît caracterul unei poliadiții cît și particularități întîlnite la procesele de policondensare. Asemenea reacții pot fi clasificate — în măsura în care este posibilă generalizarea unor trăsături comune — în :

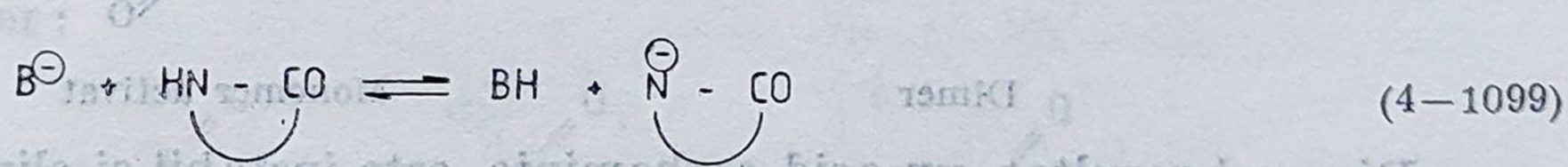
a) Reacții de formare a compușilor macromoleculari prin alternarea treptelor de adiție și eliminarea unor atomi sau grupe de atomi (derivați cu greutate moleculară mică).

b) Reacții de formare prin poliadiție directă a compușilor macromoleculari urmată de eliminarea unor derivați cu moleculă mică. Această eliminare reprezintă o transformare a lanțurilor de polimer deja constituite și nu afectează greutatea moleculară a acestora.

În prima categorie se înscriu procesele de poli(adiție-condensare) în timp ce în cel de-al doilea caz eliminarea unor compuși micromoleculari din lanțurile deja constituite nu reprezintă trepte reale de policondensare.

4.8.1. Reacții de poli(adiție-condensare)

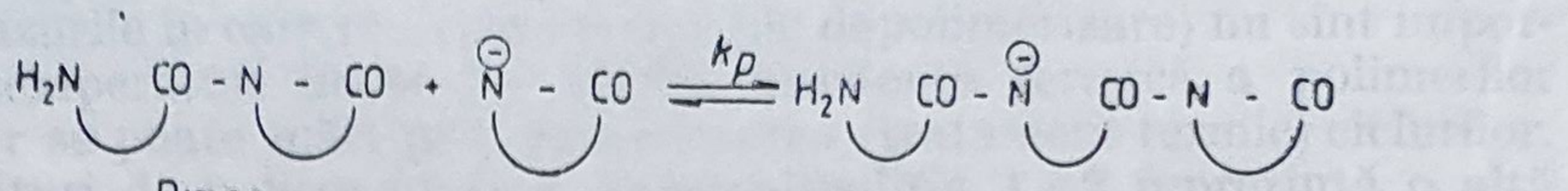
Încatenarea în prezența bazelor tari a heterociclurilor ce conțin grupe NH nu decurge prin adiția monomerului la un macroanion crescător ci prin adiția anionului provenit din heterociclu la o macromoleculă neutră. În prima etapă monomerul este „activat" prin cedarea unui proton bazei și această treaptă de activare este comună atît poliadiției anionice a lactamelor cît și polimerizării prin deschidere de ciclu a N-carboxi anhidridelor, NCA. Așa cum s-a arătat în capitolul 4.4, încatenarea lactamelor presupune în continuare adiția repetată a monomerului activat la lanțurile de formare, astfel încît compoziția elementară a poliamidelor nu se deosebește de cea a lactamei :



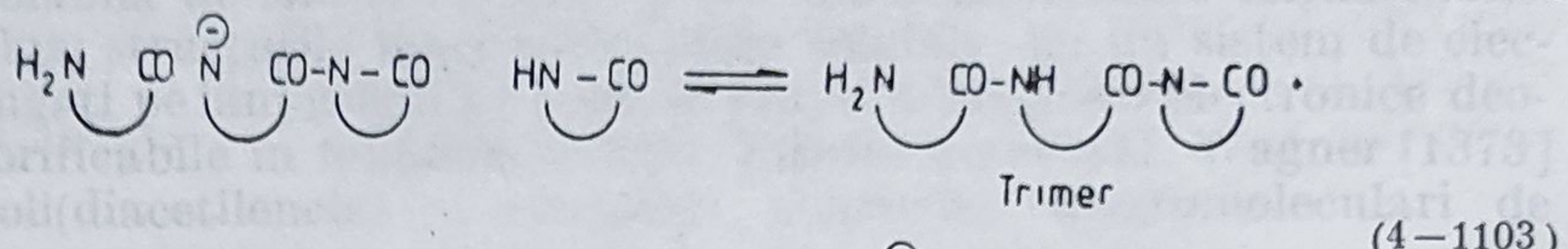
(4—1099)

(4—1100)

(4—1101)

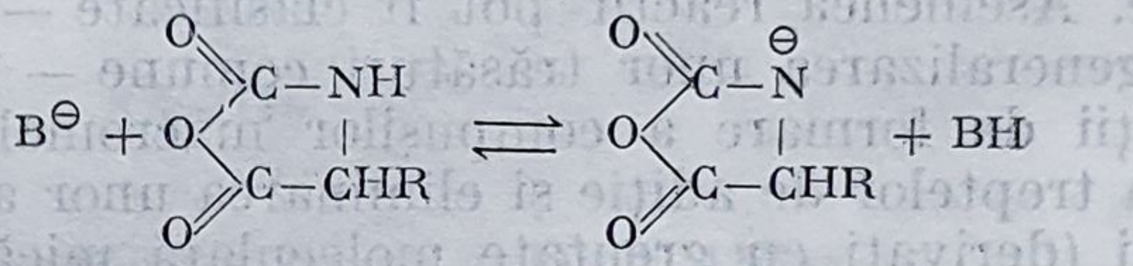


(4—1102)

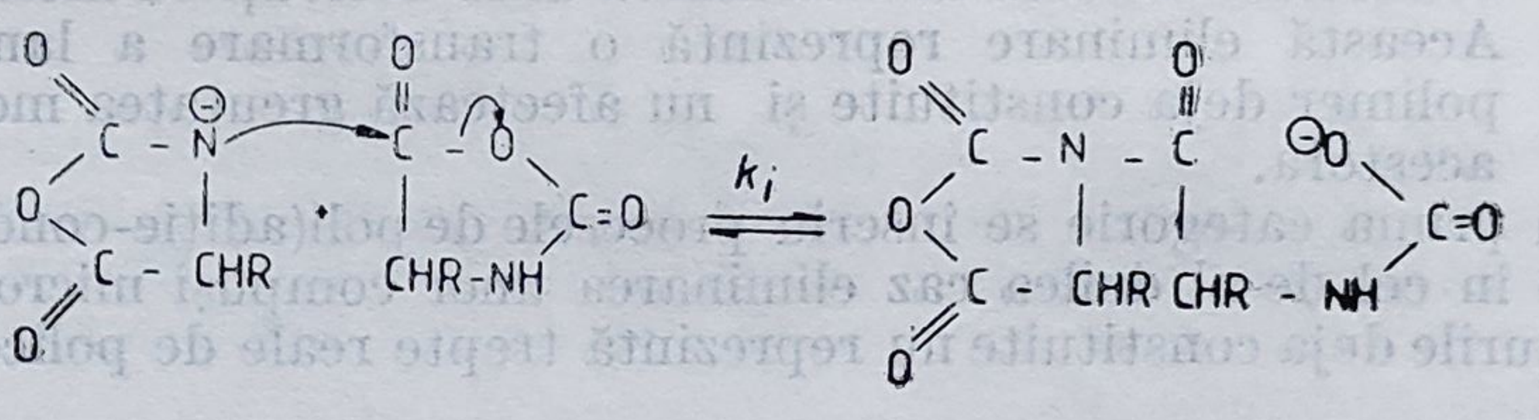


(4—1103)

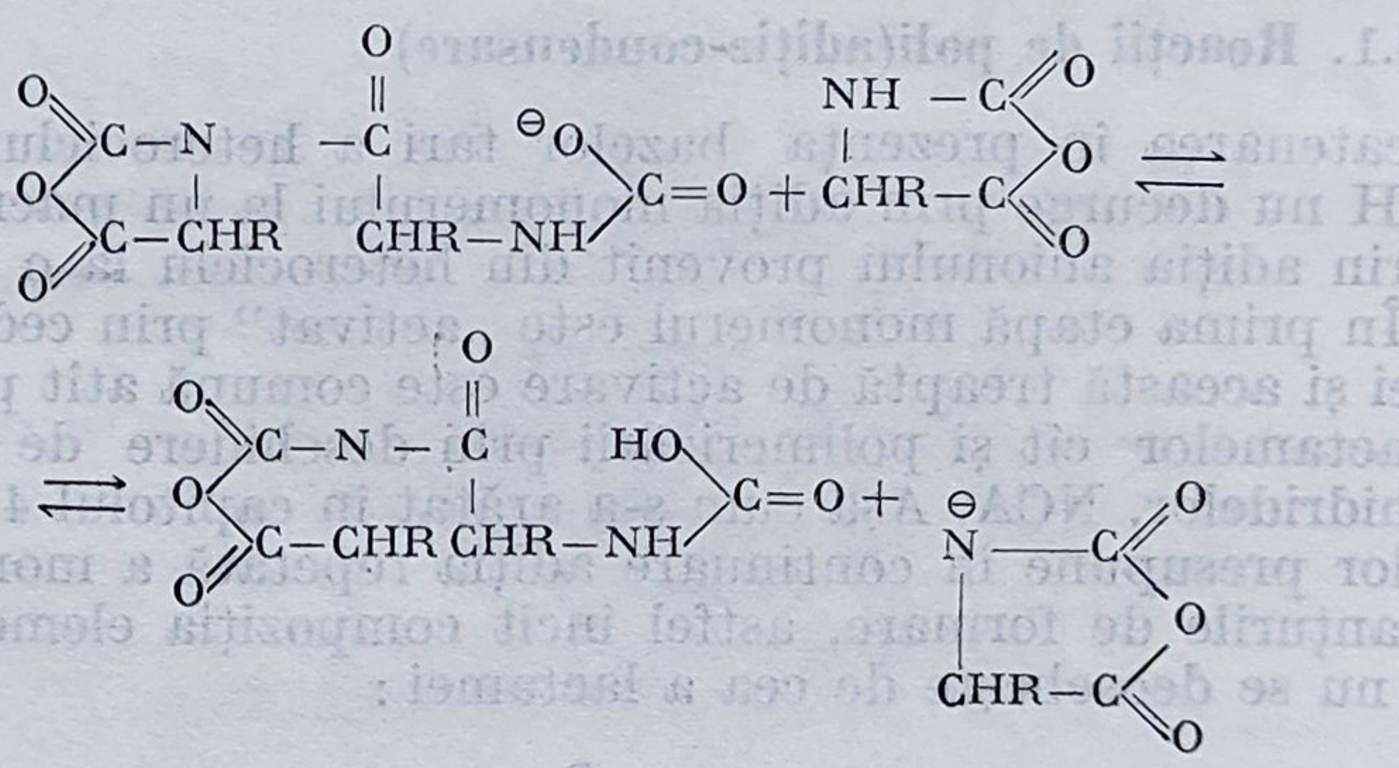
Procesele descrise de ec. (4—1099) — (4—1101) pentru formarea dimerului decurg similar şi la încatenarea N-carboxi anhidridelor α-amino acizilor [1374—1381]:



NCA Monomer activat (4—1104)

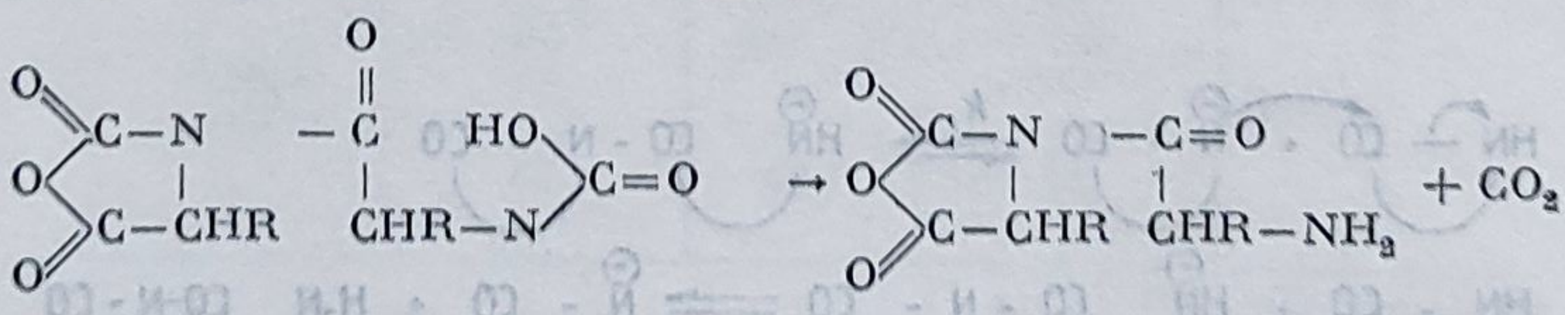


(4—1105)



Dimer Monomer activat (4—1106)

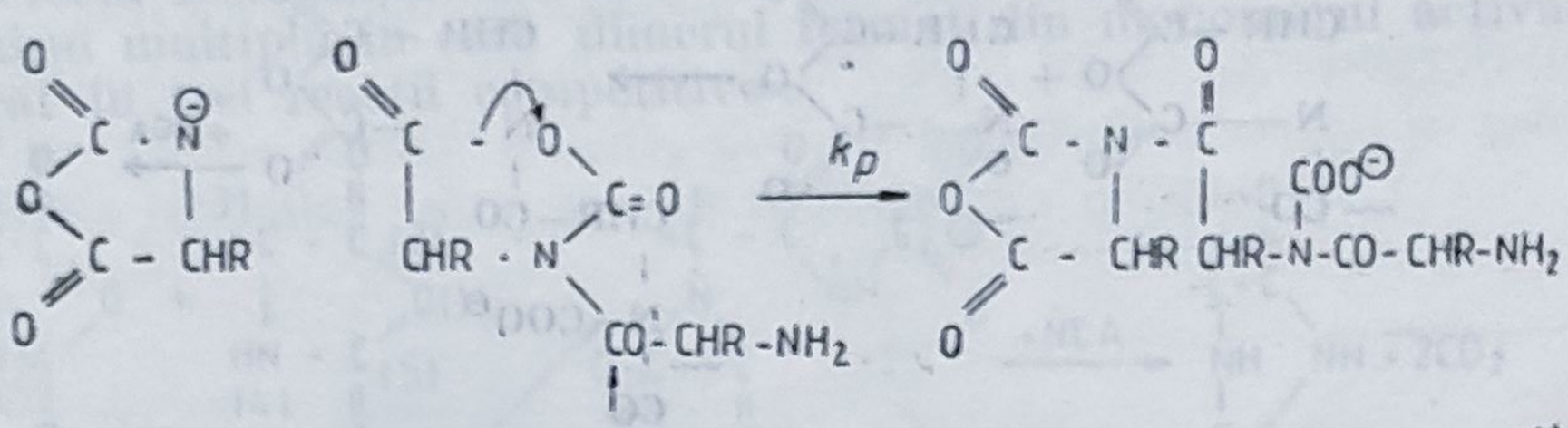
Dimerul rezultat, un acid carbaminic, este instabil şi elimină dioxid de carbon:



(4—1107)

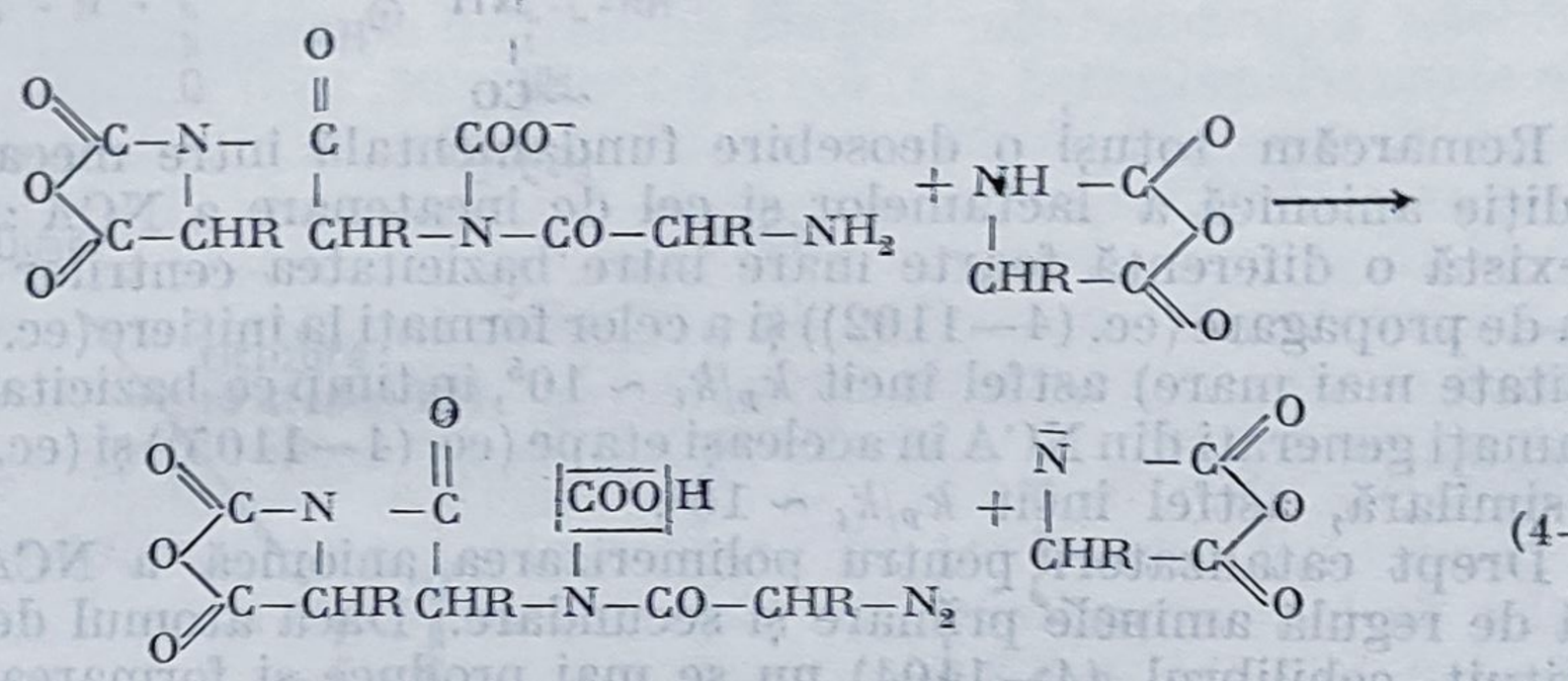
Reacţia de propagare presupune în continuare atacarea grupării aminice terminale de către anionul monomerului, astfel încît catena se

lungește cu o unitate de NCA :



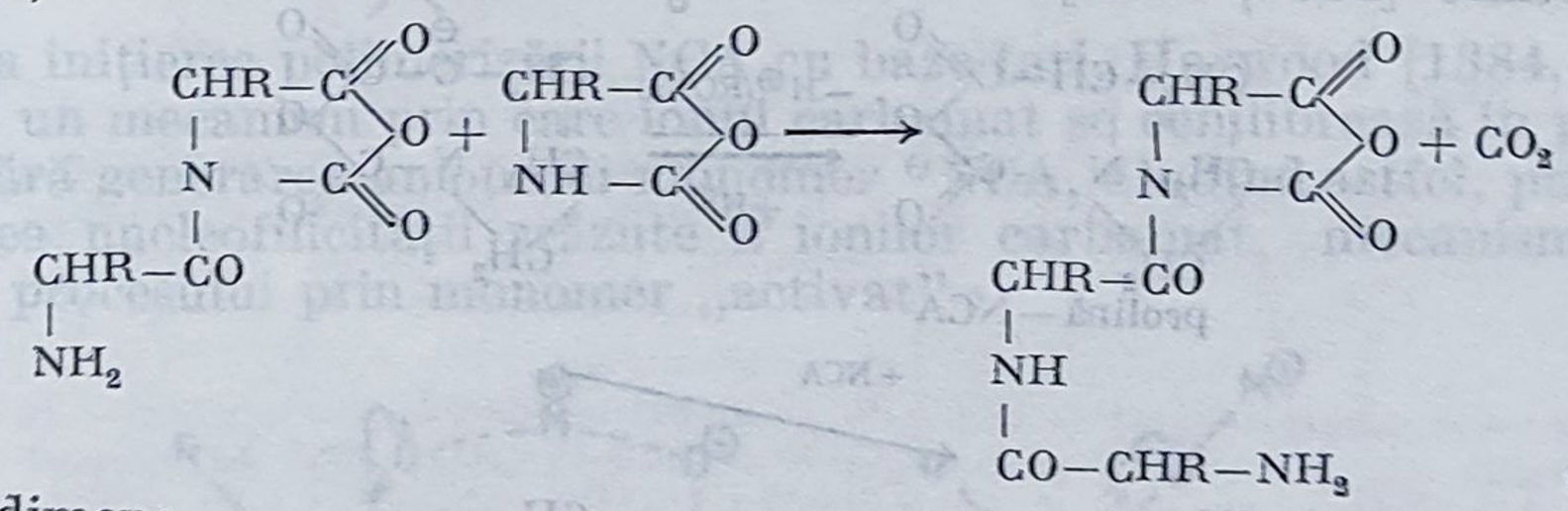
(4—1108)

În această etapă molecula de monomer activată reacţionează preferenţial cu moleculele crescătoare deoarece heterociclul acestora este activat de gruparea carbonil adiacentă atomului de azot anular (↑). Activarea monomerului se realizează în mod continuu o dată cu formarea grupelor de acid carbaminic :



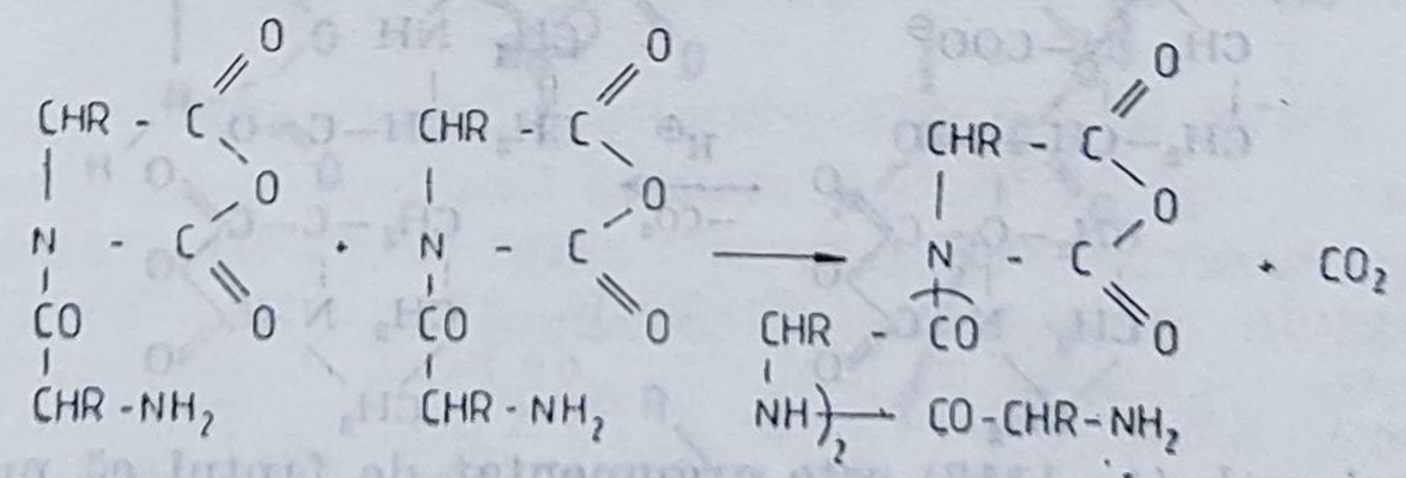
(4—1109)

Produsul format prin decarboxilarea dimerului (4—1107) este o bază primară și poate reacționa cu orice sistem oxazolidon-2,5-dionic prezent, indiferent de greutatea moleculară a speciei, fie ca monomer, ca în (4—1108) :



(4—1110)

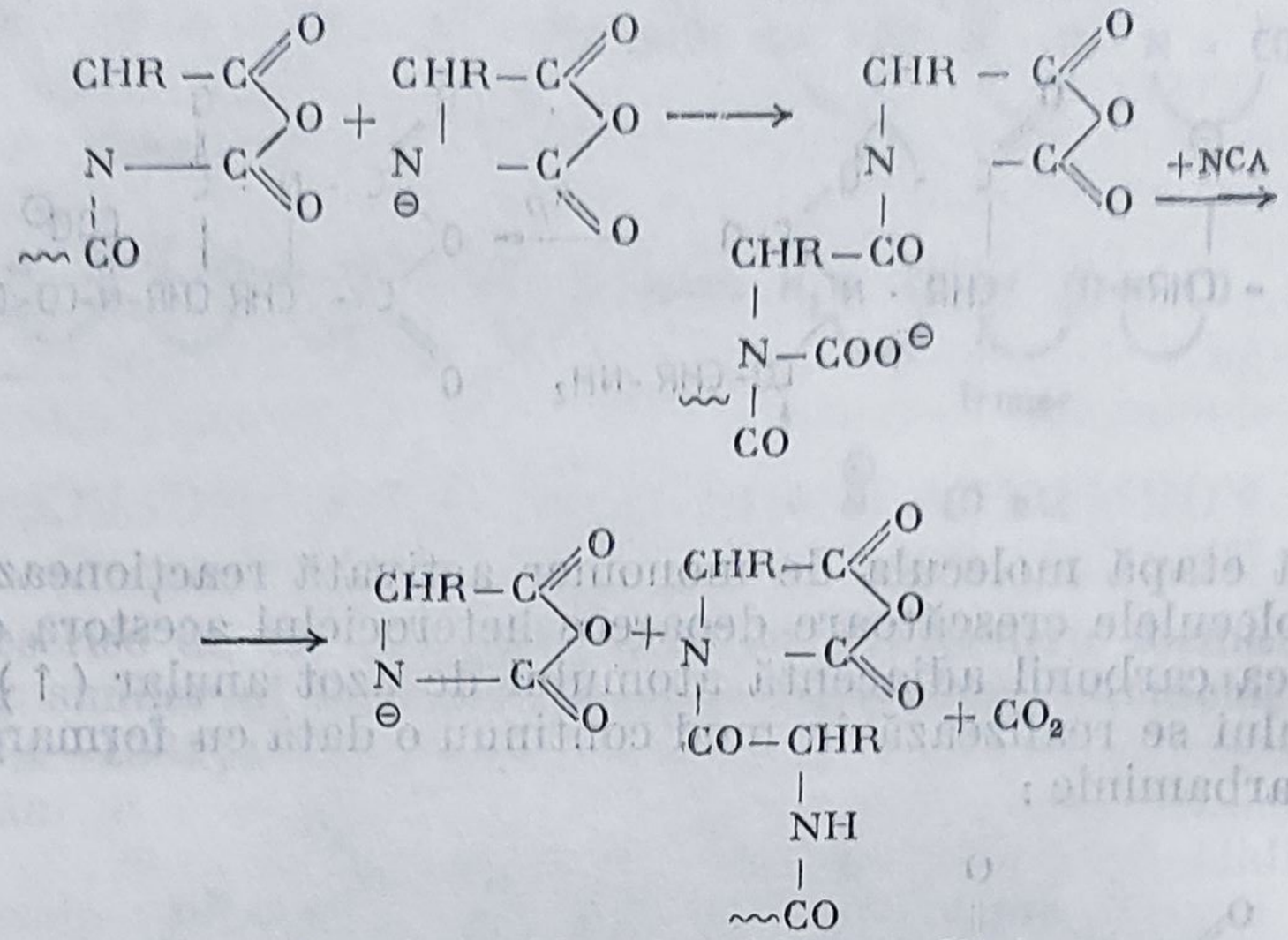
sau ca dimer :



(4—1111)

De asemenea, monomerul activat poate ataca orice unitate heterociclică terminală, similar poliadiției anionice a lactamelor, și acest atac

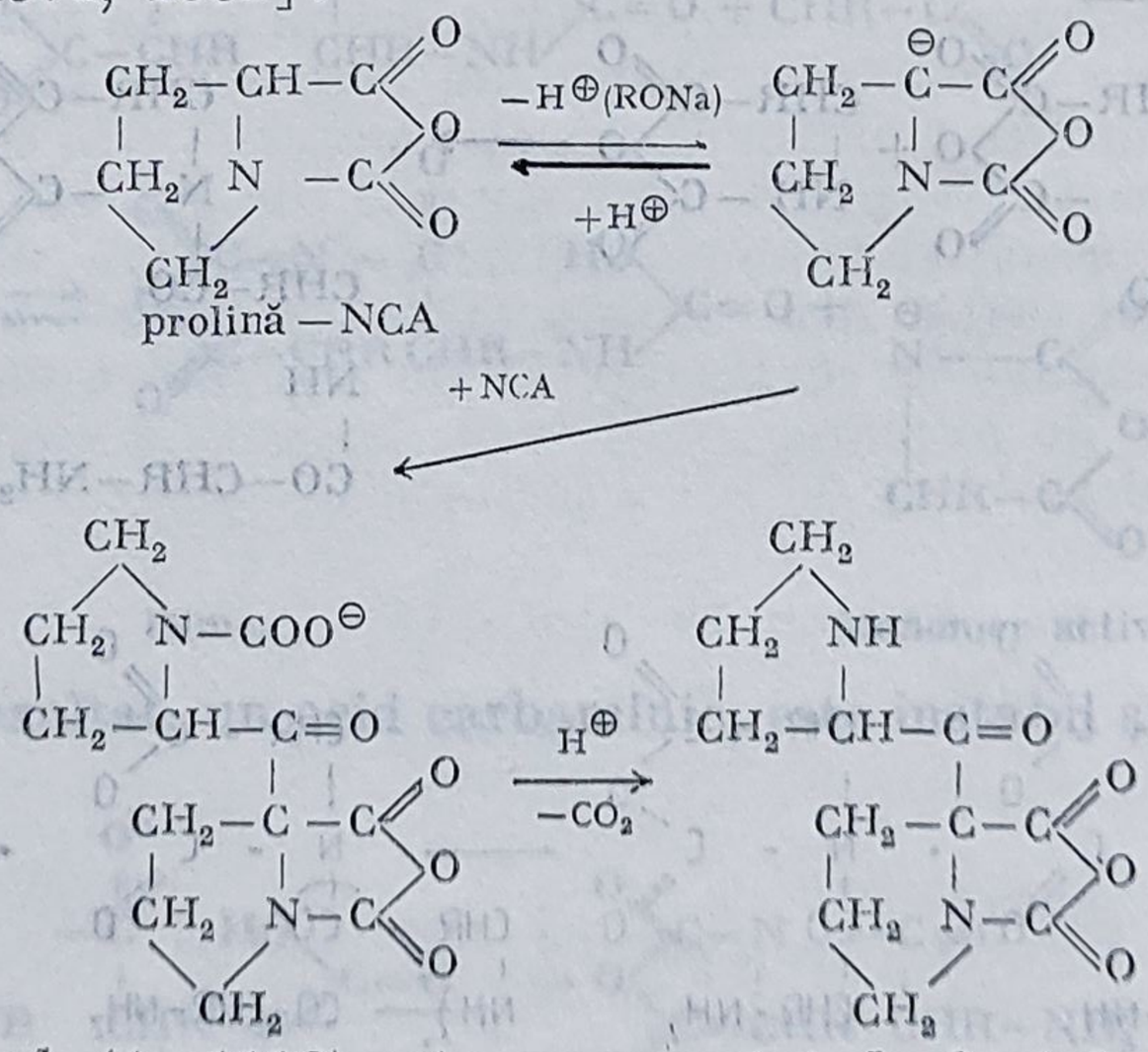
subliniază caracterul de lactamă a N-carboxi anhidridelor [1374]:



(4—1112)

Remarcăm totuși o deosebire fundamentală între mecanismul de poliadiție anionică a lactamelor și cel de încatenare a NCA : în primul caz există o diferență foarte mare între bazicitatea centrilor activi din etapa de propagare (ec. (4—1102)) și a celor formați la inițiere (ec. (4—1100), bazicitate mai mare) astfel încît $k_p/k_i \sim 10^5$, în timp ce bazicitatea ionilor carbamați generați din NCA în aceleași etape (ec. (4—1105)) și (ec.(4—1108)) este similară, astfel încît $k_p/k_i \sim 10^2$.

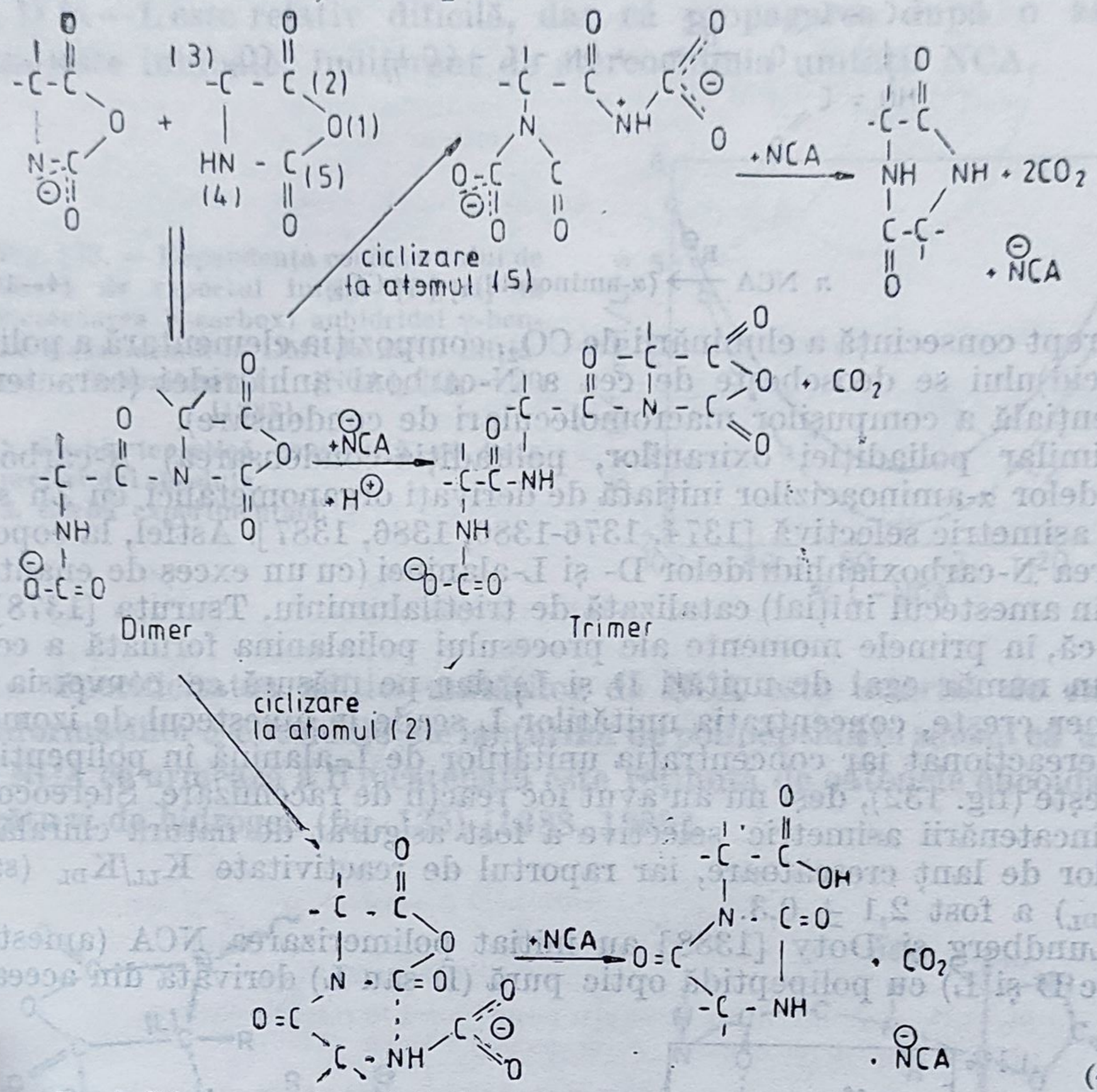
Drept catalizatori pentru polimerizarea anionică a NCA se utilizează de regulă aminele primare și secundare. Dacă atomul de azot este substituit, echilibrul (4—1104) nu se mai produce și formarea anionului dimer în (4—1105) nu mai poate avea loc. Deoarece și în aceste cazuri, NCA se încatenează chiar și în prezența catalizatorilor aprotici, RONa, s-a sugerat următorul mecanism care implică ionizarea atomului de hidrogen metinic [1374, 1382]:



(4—1113)

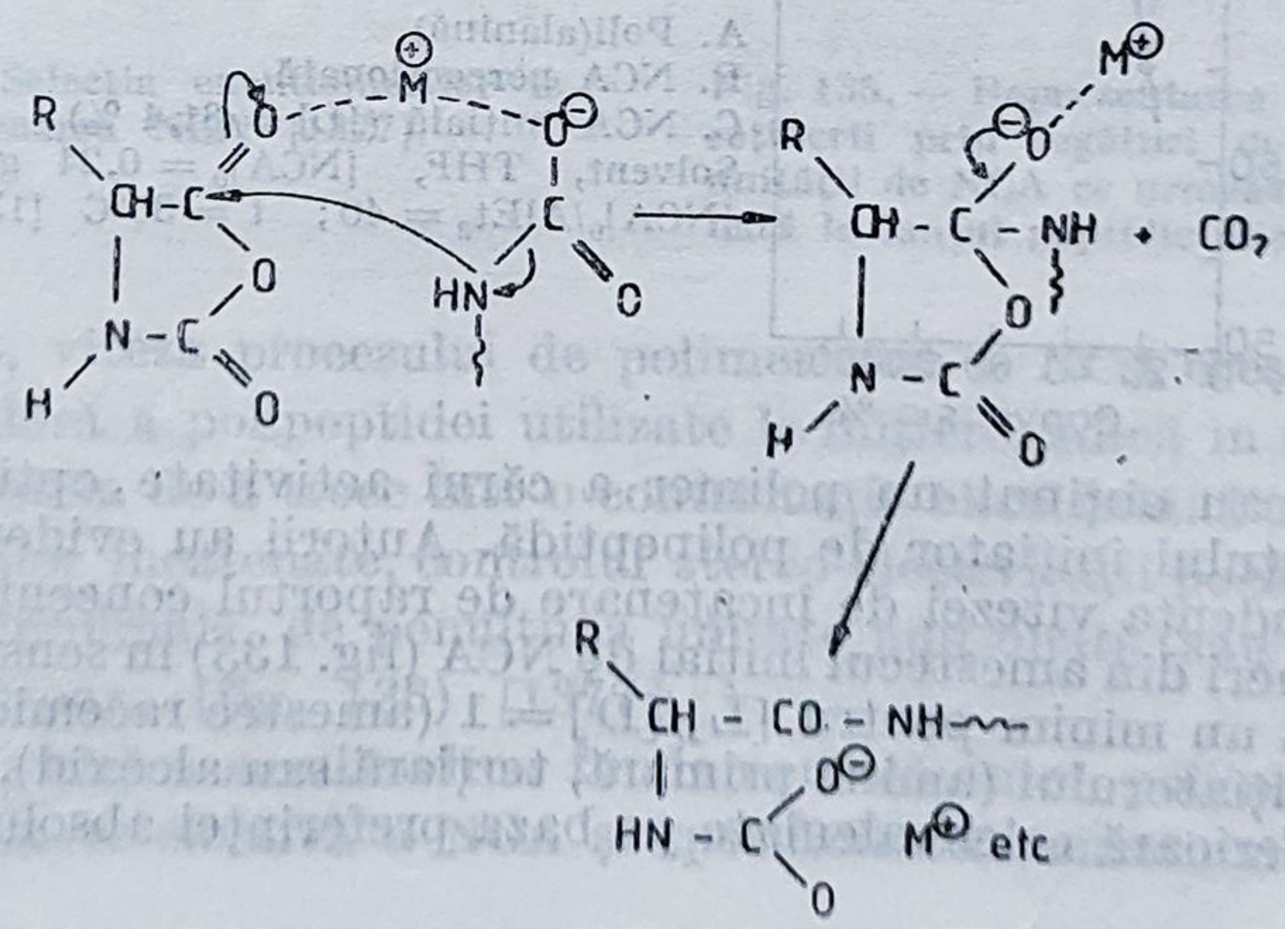
Mecanismul (4—1113) este argumentat de faptul că metoxidul de sodiu îmbogățit cu $^{14}CH_3ONa$ inițiază polimerizarea prolinei-NCA dar polimerul format nu conține ^{14}C [1383].

Pentru a explica o serie întreagă de particularități întîlnite la diferite perechi NCA/inițiator bazic, Sekiguchi și col. [1381] au propus un mecanism multiplu în care dimerul format din monomerul activat este implicat în trei reacții competitive :



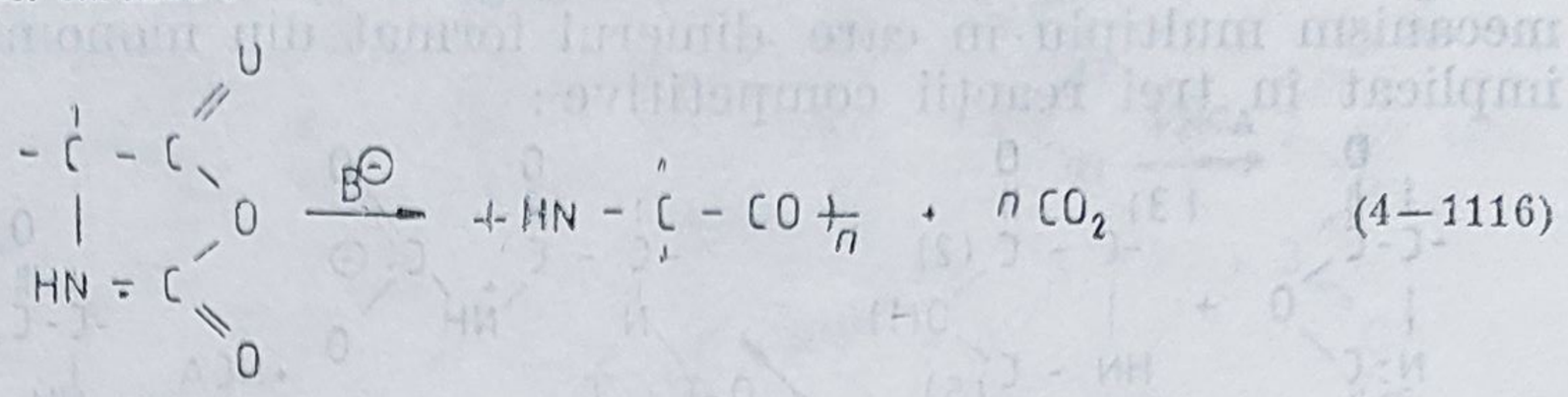
(4—1114

La inițierea polimerizării NCA cu baze tari, Harwood [1384, 1385] a sugerat un mecanism prin care ionul carbamat se echilibrează în prezența NCA, fără generarea anionului monomer ⊖NCA, eludînd astfel, prin argumentarea nucleofilicității scăzute a ionilor carbamat, mecanismul propagării procesului prin monomer „activat" :



(4—1115)

Indiferent de proces, care este încă controversat [1380], polimerizarea NCA se redă astfel :



(4—1116)

sau :

$$n\ \text{NCA} \xrightarrow{B^{\ominus}} (\alpha\text{-aminoacid})_n + n\ CO_2 \qquad (4-1117)$$

Drept consecință a eliminării de CO_2, compoziția elementară a poli(α-aminoacid)ului se deosebește de cea a N-carboxi anhidridei (caracteristică esențială a compușilor macromoleculari de condensare).

Similar poliadiției oxiranilor, poli(adiția-condensarea) N-carboxianhidridelor α-aminoacizilor inițiată de derivați organometalici cu Zn sau Al este asimetric selectivă [1374, 1376-1380, 1386, 1387]. Astfel, la copolimerizarea N-carboxianhidridelor D- și L-alaninei (cu un exces de enantiomer L în amestecul inițial) catalizată de trietilaluminiu, Tsuruta [1378] a arătat că, în primele momente ale procesului polialanina formată a conținut un număr egal de unități D și L, dar pe măsură ce conversia în copolimer crește, concentrația unităților L scade în amestecul de izomeri NCA nereacționat iar concentrația unităților de L-alanină în polipeptidă se mărește (fig. 132), deși nu au avut loc reacții de racemizare. Stereocontrolul încatenării asimetric selective a fost asigurat de natura chirală a capetelor de lanț crescătoare, iar raportul de reactivitate K_{LL}/K_{DL} (sau K_{DD}/K_{DL}) a fost $2{,}1 \pm 0{,}3$.

Lundberg și Doty [1388] au inițiat polimerizarea NCA (amestec racemic D și L) cu polipeptidă optic pură (D sau L) derivată din aceeași

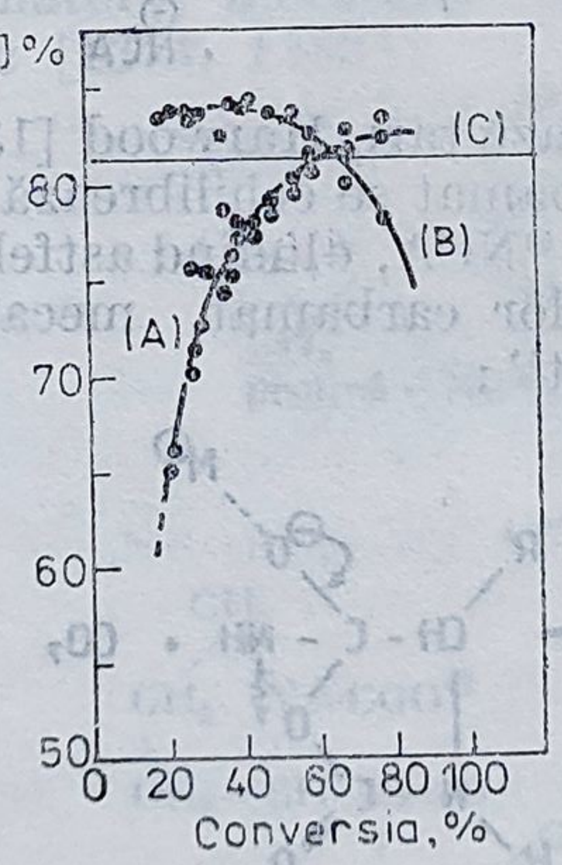


Fig. 132. — Variația cu conversia în polimer a conținutului de enantiomer L la încatenarea N-carboxi anhidridei α-alaninei (amestec inițial [L]/[D] = = 81,4/18,6) inițiată de $AlEt_3$:
A. Poli(alanină)
B. NCA nereacționată
C. NCA inițială ([L] = 81,4 %)
Solvent, THF, $[NCA]_0 = 0{,}24$ g/ml;
$[NCA]_0/AlEt_3 = 40$; t = 30°C [1378].

anhidridă și au obținut un polimer a cărui activitate optică a coincis cu cea a lanțului inițiator de polipeptidă. Autorii au evidențiat de asemenea dependența vitezei de încatenare de raportul concentrațiilor celor doi enantiomeri din amestecul inițial de NCA (fig. 133) în sensul că aceasta înregistrează un minim pentru [L]/[D] = 1 (amestec racemic), indiferent de natura inițiatorului (amină primară, terțiară sau alcoxid), fiind în același timp inferioară celei calculate pe baza preferinței absolute, i.e. nu se

încatenează decît unitatea de monomer cu o conformație care coincide cu cea a unității terminale din lanțul crescător (fig. 134).

Datele figurii sugerează nu numai că o adiție „greșită" L la ~D sau D la ~L este relativ dificilă, dar că propagarea după o asemenea adiție este inhibată, indiferent de stereochimia unității NCA.

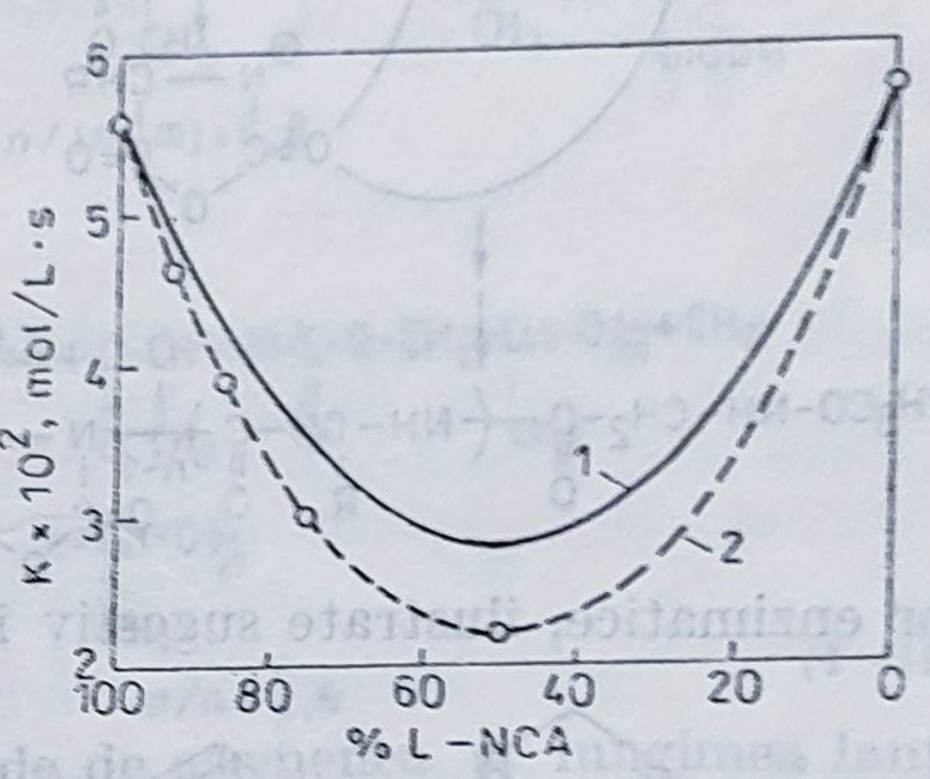


Fig. 133. — Dependența coeficientului de viteză de raportul inițial [L]/[D] la încatenarea N-carboxi anhidridei γ-benzil glutamatului în DMF la 25°C. Inițiator, n-hexilamină $[NCA]_0/[I]_0 = 20$ [1388].

1. Curba teoretică construită pe baza preferinței absolute.
2. Curba experimentală.

Specificitatea adiției unităților de NCA este întărită de existența conformațiilor α-elicoidale ale lanțurilor de polipeptidă în sensul că unitatea de NCA ce urmează a fi încatenată este reținută de catenele elicoidale prin legături de hidrogen (fig. 135) [1388, 1389].

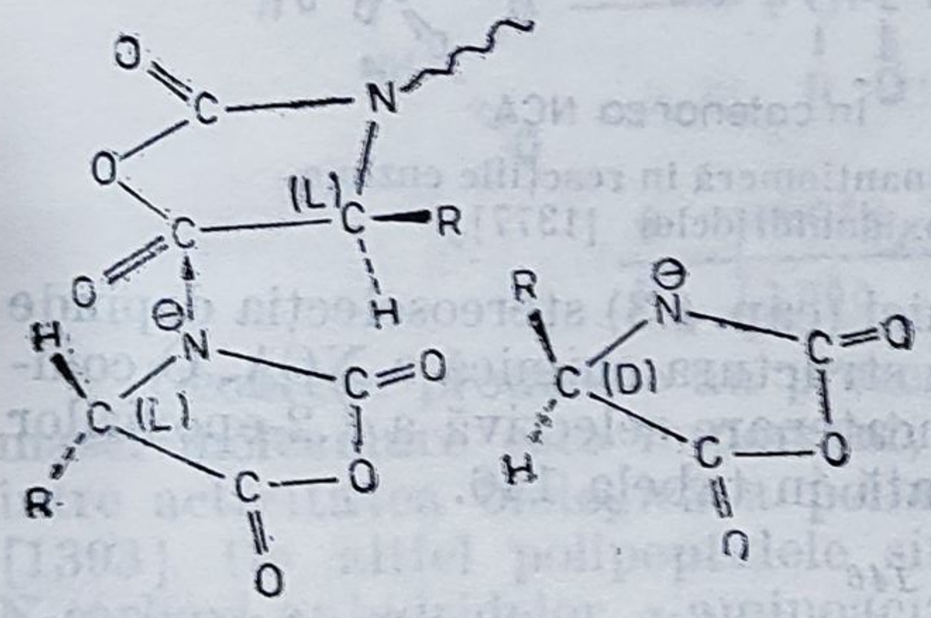


Fig. 134. — Selecția enantiomerilor la încatenarea NCA [1377].

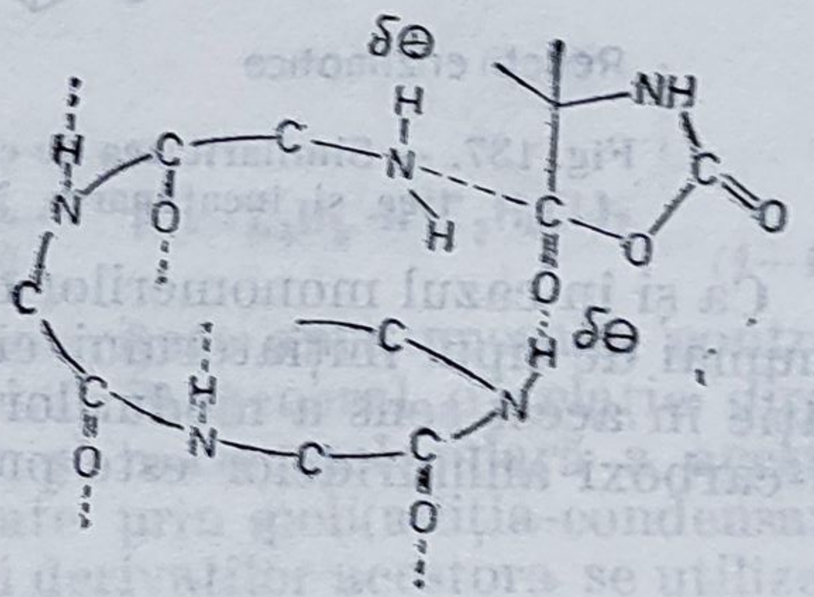


Fig. 135. — Reprezentarea schematică a reținerii prin legături de hidrogen a unității de NCA ce urmează a fi adiționată la lanțul peptidic elicoidal [1389].

În plus, viteza procesului de polimerizare a NCA crește o dată cu masa moleculară a polipeptidei utilizate la inițiere, adică în raport cu capacitatea acesteia de a trece într-o conformație elicoidală. Funcție de numărul unităților încatenate, controlul stereo-electivității poate fi exercitat de unitatea terminală, de penultima unitate adiționată sau de întreaga catenă crescătoare (fig. 136) [1377].

Există astfel o similitudine fundamentală între poli(adiția-condensarea) enantiomer-electivă a NCA și specificitatea enantiomerică a reac-

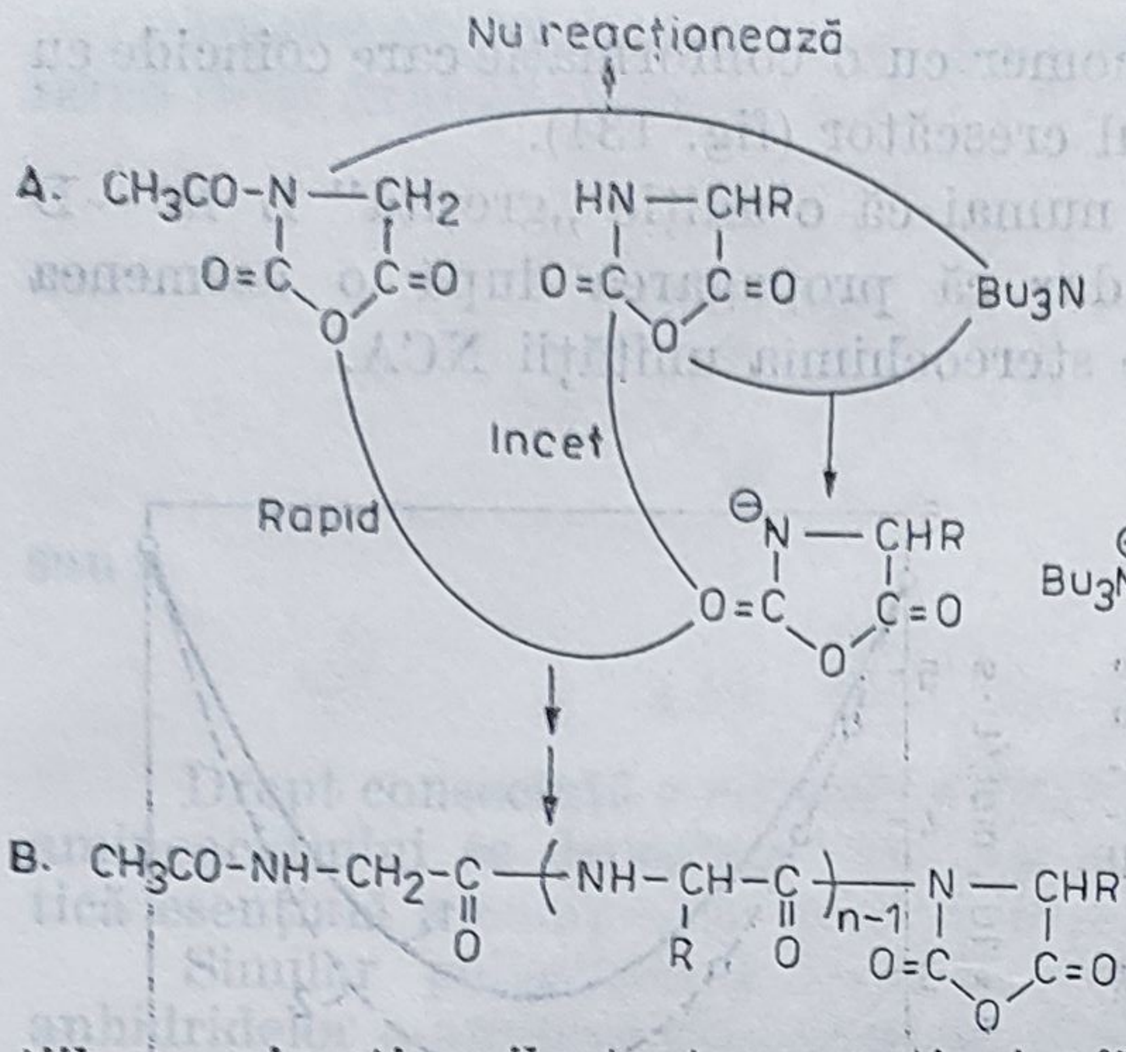


Fig. 136. — Sinteza unui inițiator-prepolimer de NCA și controlul steric al acestuia la încatenarea NCA [1377].
A. Încatenarea NCA inițiată de tributil amină în prezența N-carboxi anhidridei acetil glicinei.
B. Încatenarea NCA în prezența prepolimerului format în A:
controlul steric este exercitat pentru diferite valori ale lui n de:
$n = 1$, unitatea terminală;
$n = 2$, unitatea penultimă
$n \geqslant 3$, catenă.

ților enzimatice, ilustrate sugestiv în fig. 137 [1377]:

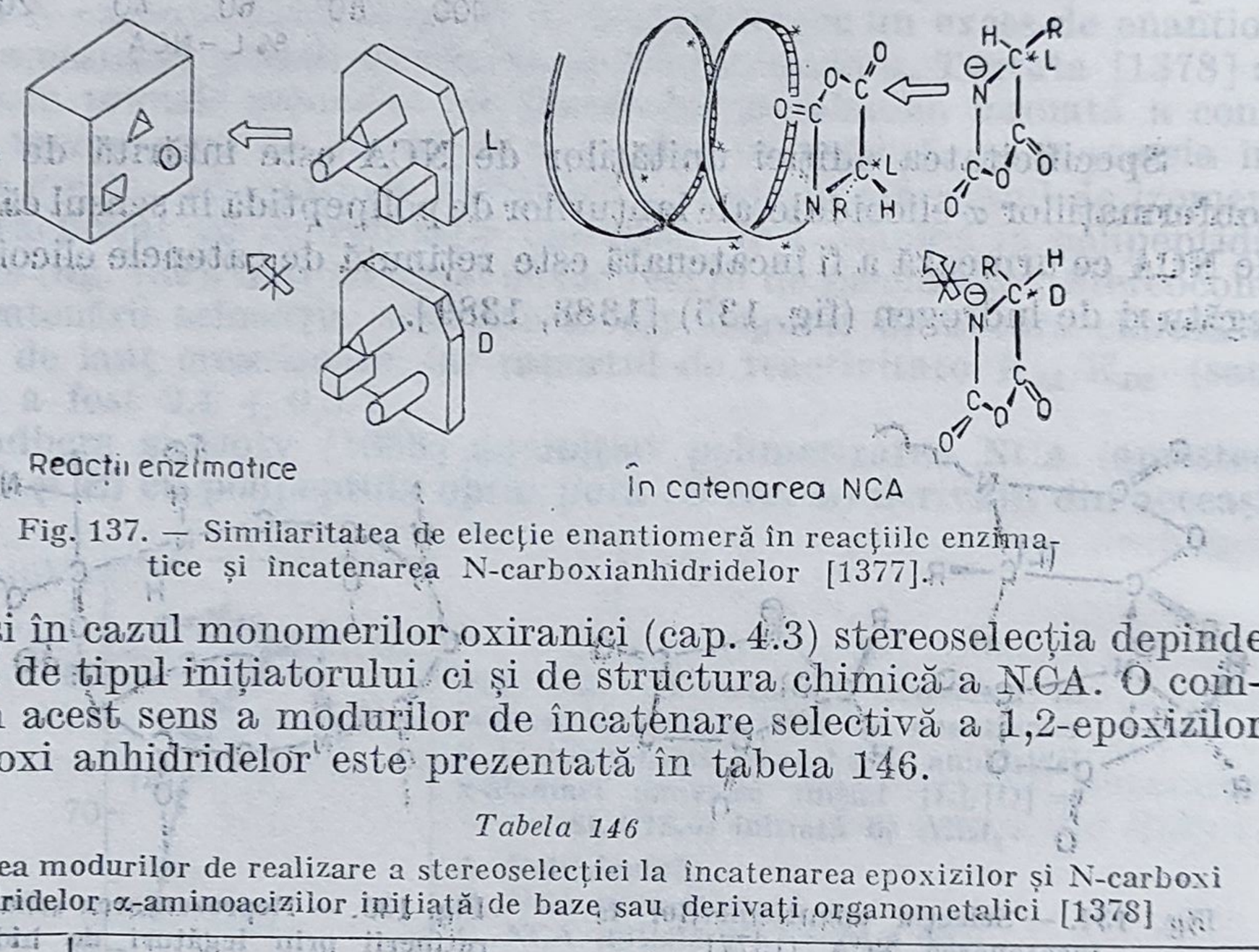


Fig. 137. — Similaritatea de electie enantiomeră în reacțiile enzimatice și încatenarea N-carboxianhidridelor [1377].

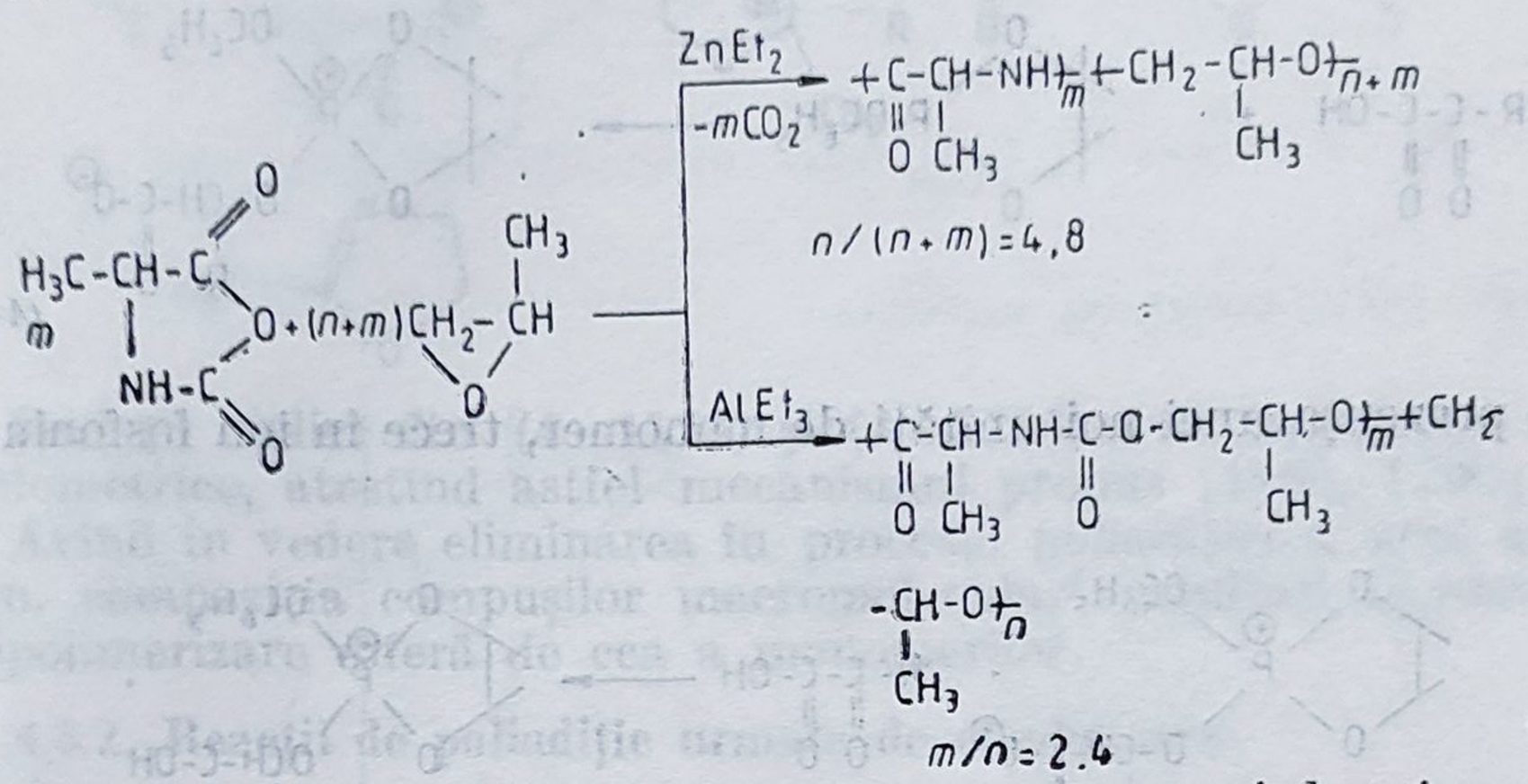
Ca și în cazul monomerilor oxiranici (cap. 4.3) stereoselecția depinde nu numai de tipul inițiatorului ci și de structura chimică a NCA. O comparație în acest sens a modurilor de încatenare selectivă a 1,2-epoxizilor și N-carboxi anhidridelor este prezentată în tabela 146.

Tabela 146

Compararea modurilor de realizare a stereoselecției la încatenarea epoxizilor și N-carboxi anhidridelor α-aminoacizilor inițiată de baze sau derivați organometalici [1378]

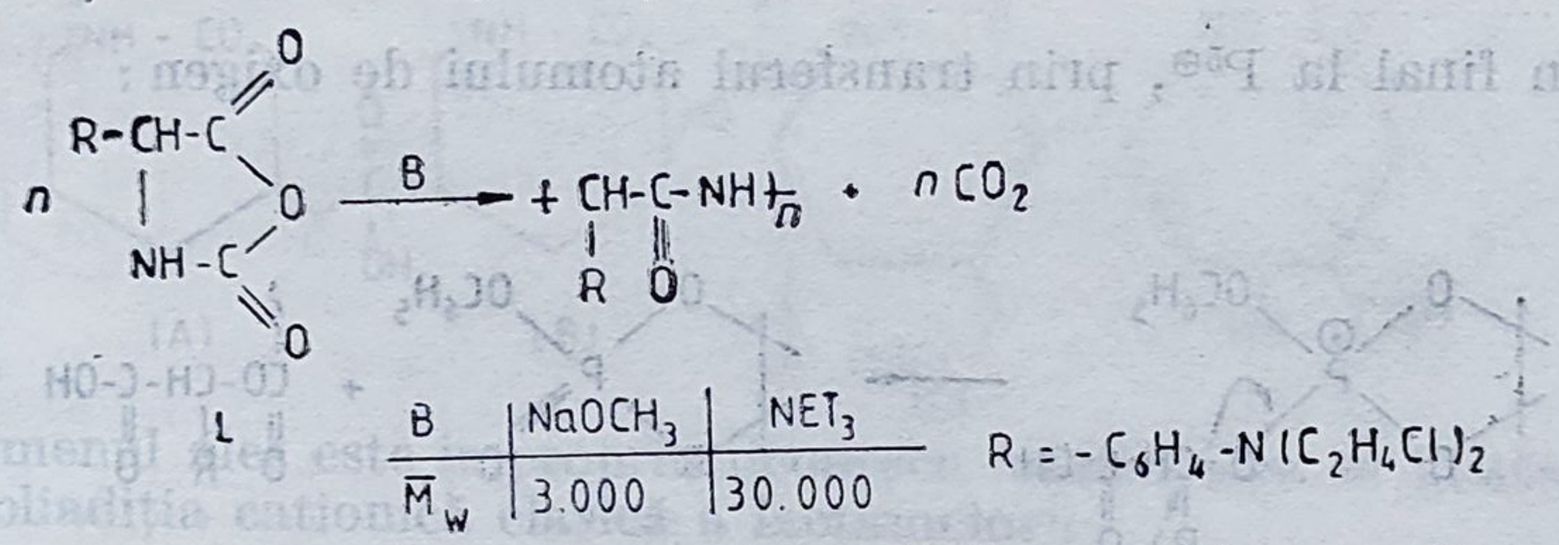
Monomer	Inițiator	
	Alcoxizi ai metalelor alcaline sau amine	Derivați organometalici cu Zn sau Al
NCA-α-amino acidului	— Stereoselecția asigurată de lanțul crescător (control prin configurația α-elicoidală): NCA α-alaninei; — Nu există stereoelecție: NCA-valinei NCA-γ-benzilaspartatului	— Stereoselecția asigurată de capătul de lanț crescător: NCA-α-alaninei
1,2-Epoxidul	— Stereoselecția asigurată de lanțul crescător: t-butilenoxidul — Nu există stereoselecție: propilen oxidul	— Stereoselecția asigurată de enantiomorficitatea inițiatorului: propilen oxidul, butilen oxidul, t-butilen oxidul

Tsuruta şi col. [1390, 1391] au sintetizat prin copolimerizarea NCA cu epoxizi şi lactone compuşi macromoleculari ce conţin pe lanţ grupări peptidice, uretanice, esterice şi eterice. Raportul acestor grupe depinde de natura iniţiatorului putînd fi modificat şi prin schimbarea condiţiilor de reacţie :



(4—1118)

De natura catalizatorului depinde de asemenea şi lungimea lanţurilor peptidice formate prin poli(adiţia-condensarea) N-carboxianhidridelor. Astfel, Mosher şi col. [1392], studiind polimerizarea NCA fenil alaninei substituite cu grupe bis(clormetil)aminice, în prezenţa alcoxizilor, cît şi cea iniţiată de amine, au obţinut polimeri cu mase moleculare diferite :



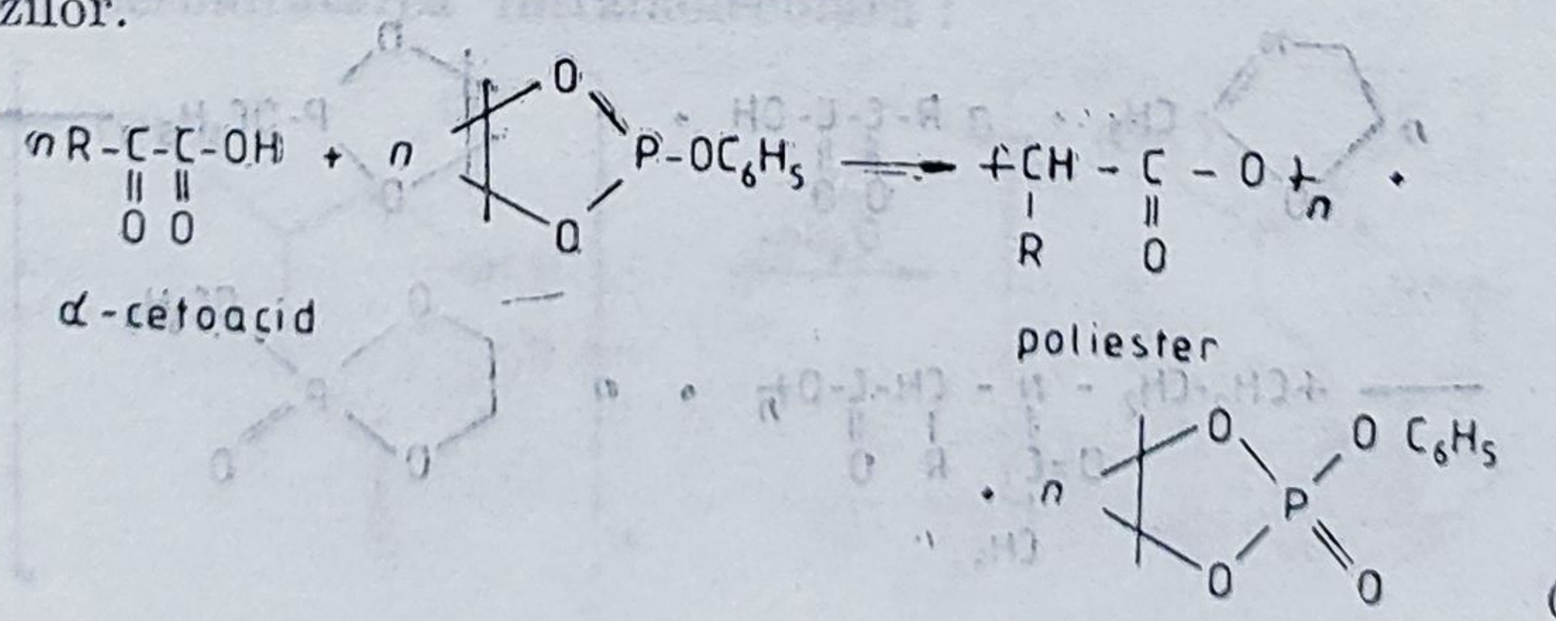
B	$NaOCH_3$	NEt_3
$\overline{M}_w$	3.000	30.000

$R = -C_6H_4-N(C_2H_4Cl)_2$

(4—1119)

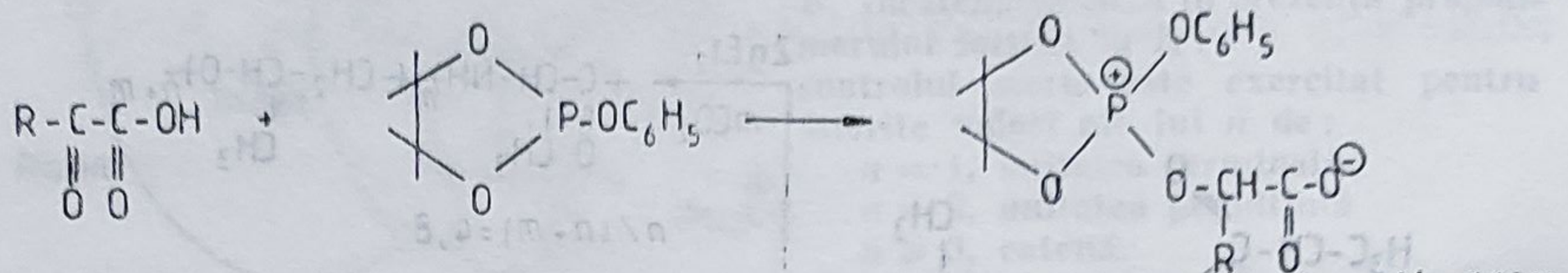
Deoarece produsele au prezentat activitate antitumorală, controlul masei moleculare este important, existînd în general o relaţie directă între activitatea biologică a polimerilor şi masa moleculară a acestora [1393]. De altfel polipeptidele sintetizate prin poli(adiţia-condensarea) N-carboxi anhidridelor α-aminoacizilor şi derivaţilor acestora se utilizează aproape exclusiv în domeniul biomedical [1380, 1394].

O categorie aparte a reacţiilor de poli(adiţie-condensare) o constituie deoxi-polimerizarea (ec. (4—1026)), dezvoltată de Saegusa [1295], pe baza copolimerizării redox binare, aplicată în particular la polimerizarea α-cetoacizilor.



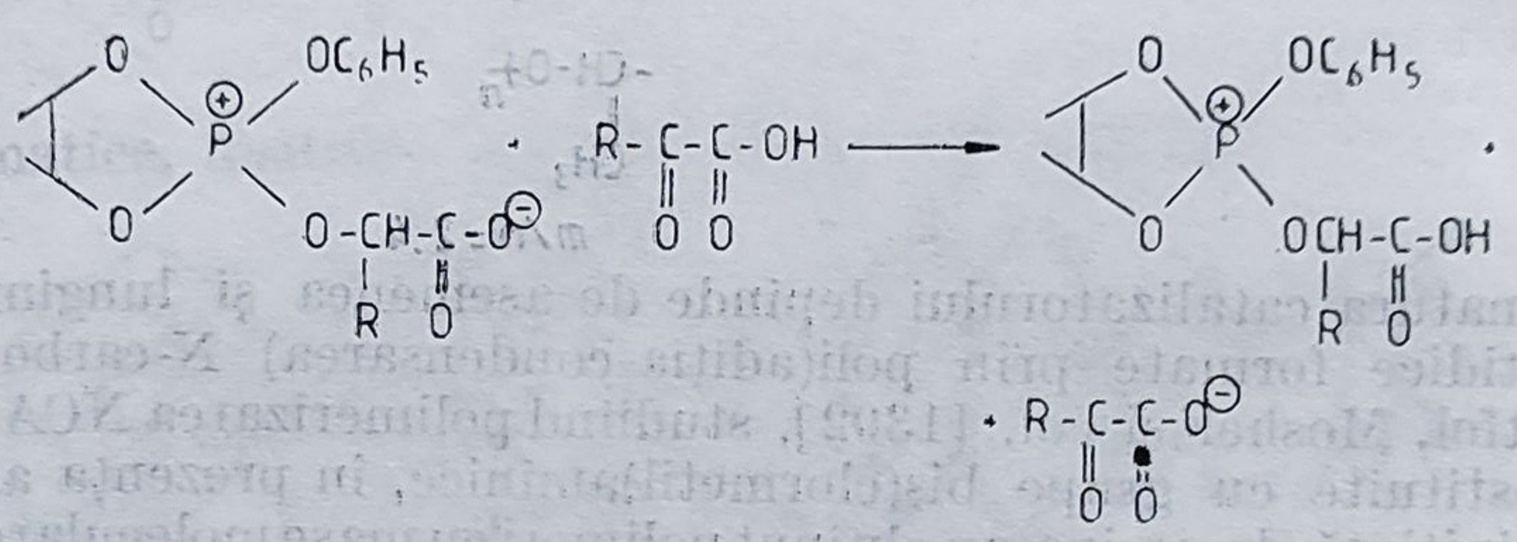
(4—1120)

În această reacţie, atomul de oxigen cetonic este eliminat la încatenare, prin intermediul unui zwitterion format în prezenţa fosfiţilor ciclici tetrasubstituiţi.



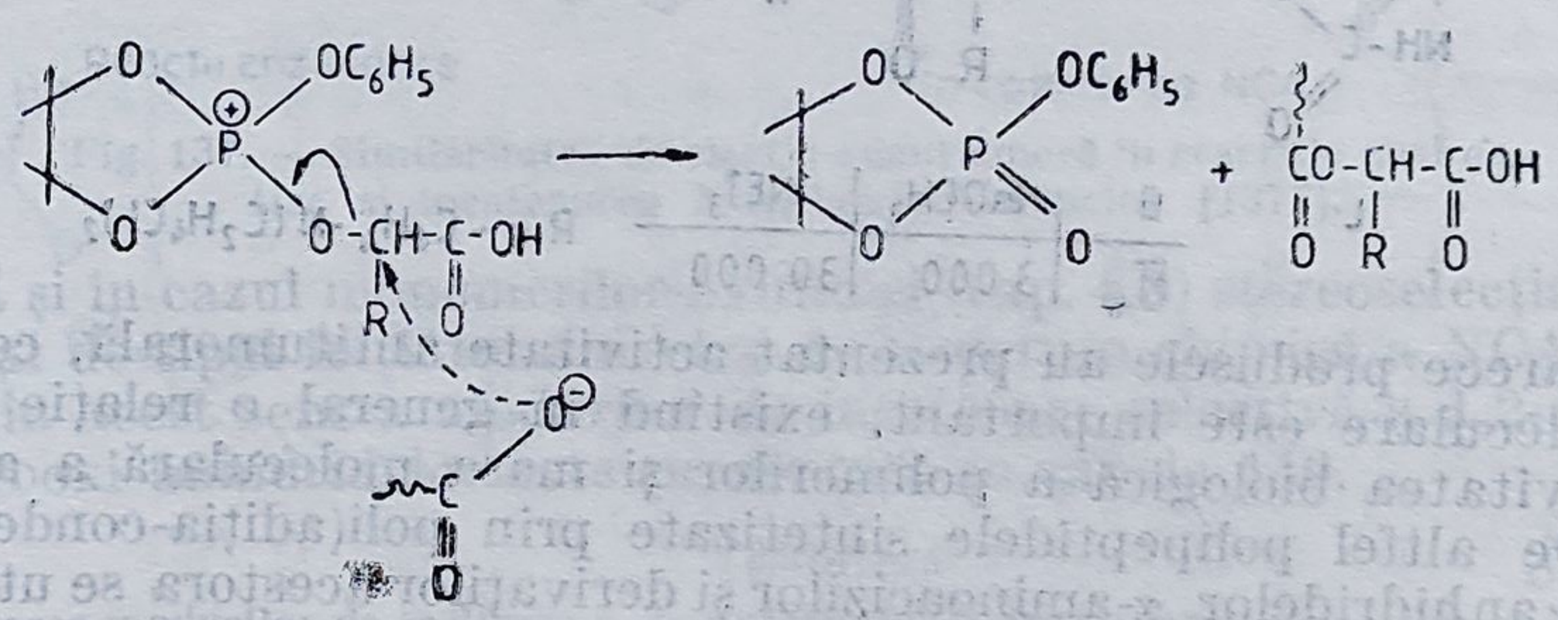
(4—1121)

care, în prezenţa unei noi unităţi de monomer, trece în ion fosfoniu :



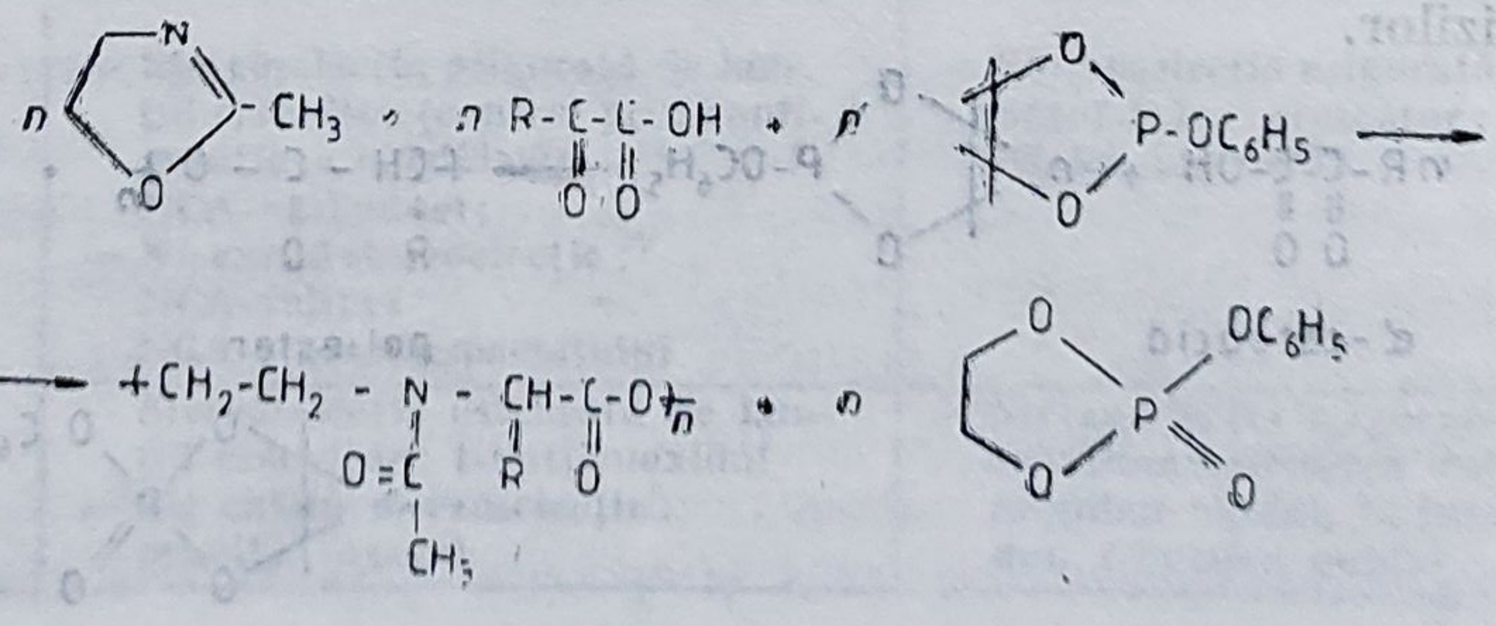
(4—1122)

oxidat în final la $P^{5\oplus}$, prin transferul atomului de oxigen :



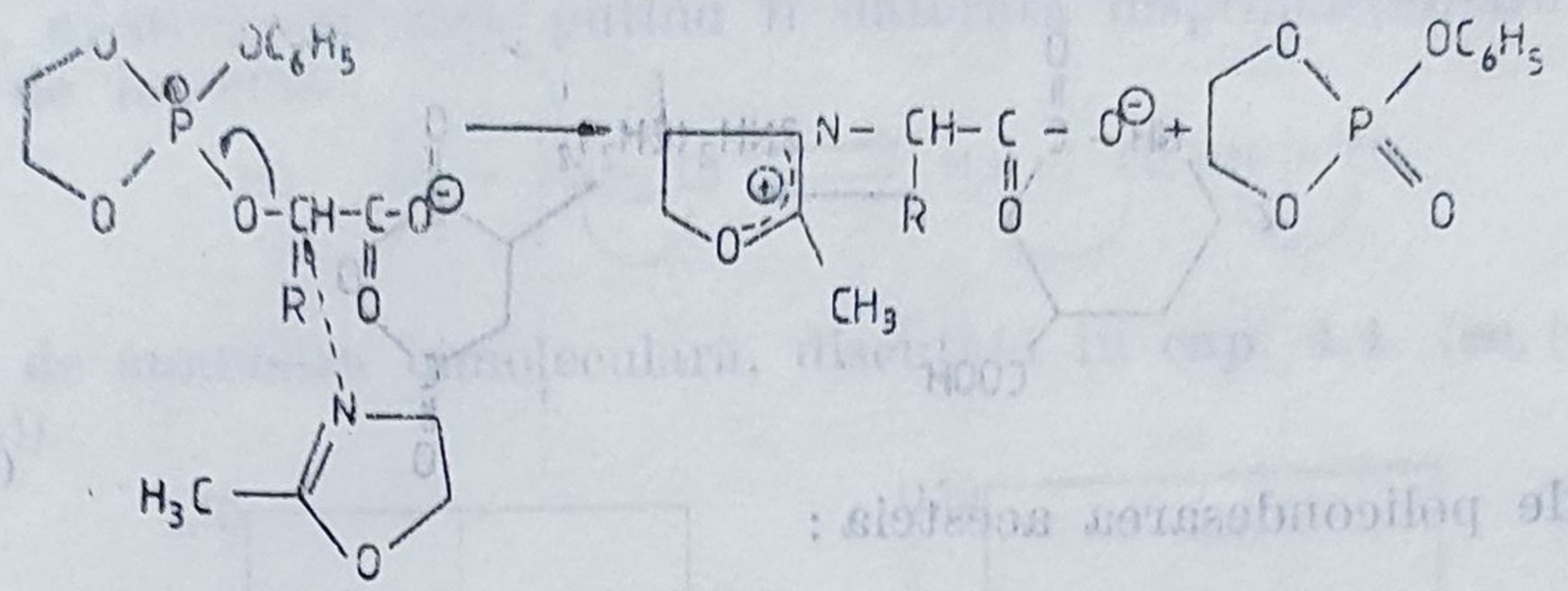
(4—1123)

Cicloiminoeterii pot fi copolimerizaţi cu α-cetoacizii printr-un mecanism similar :



(4—1124)

Intermediarul-cheie în acest caz este zwitterionul derivat din zwitterionul format în (4—1121) și cicloiminoeter :



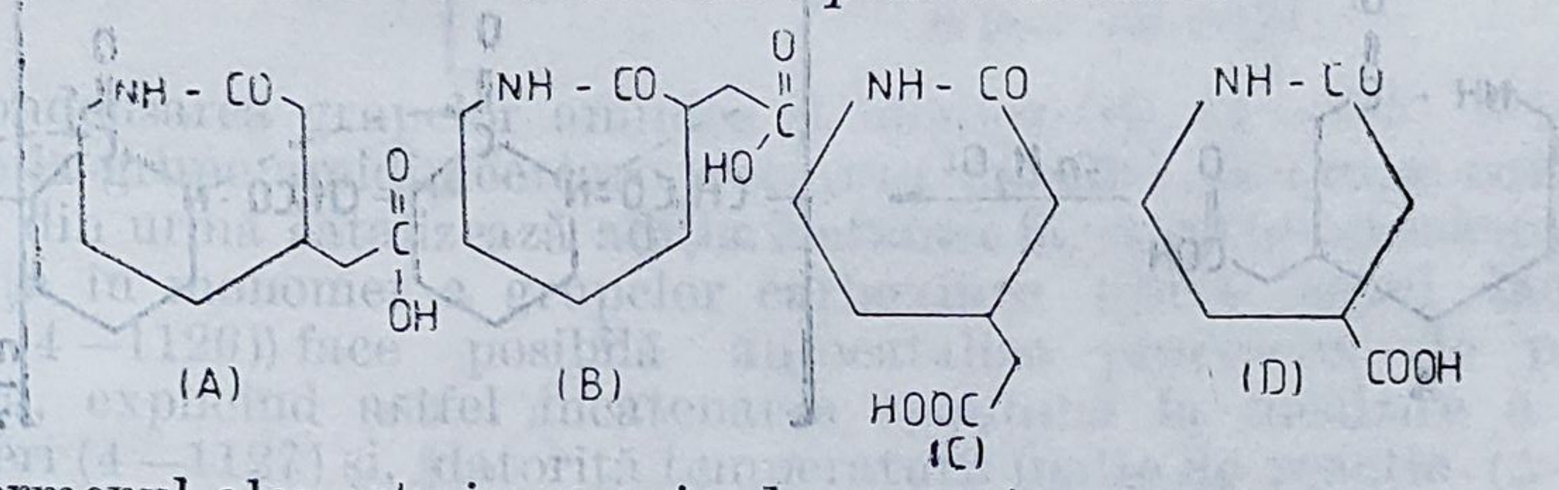
(4—1125)

Fosfații ciclici din (4—1123) și (4—1125) s-au izolat în cantități stoichiometrice, atestînd astfel mecanismul propus [1295, 1296].

Avînd în vedere eliminarea în procesul poliadiției a unui atom de oxigen, compoziția compușilor macromoleculari rezultați în reacțiile de deoxipolimerizare diferă de cea a monomerilor.

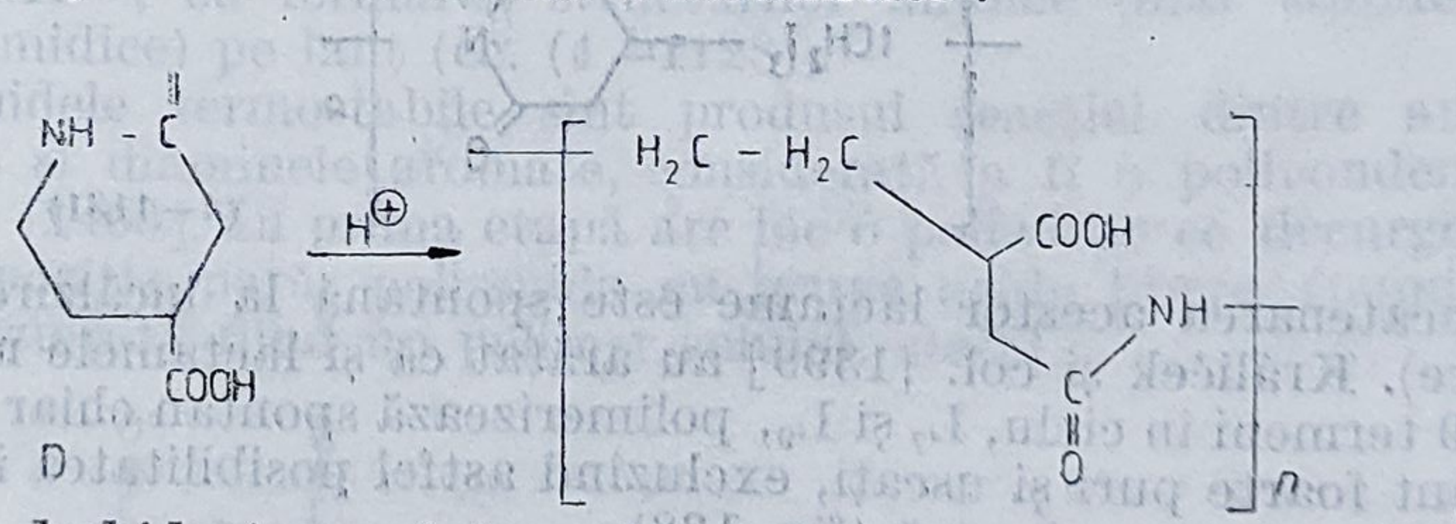
4.8.2. **Reacții de poliadiție urmate de condensare**

Reimschuessel [1395—1398] a sintetizat o serie de lactame substituite A—D (4—1126), prin a căror încatenare cu deschidere de ciclu se formează poliimide (nu poliamide). Autorul a propus pentru această polimerizare termenul de *izomerizare-policondensare.*



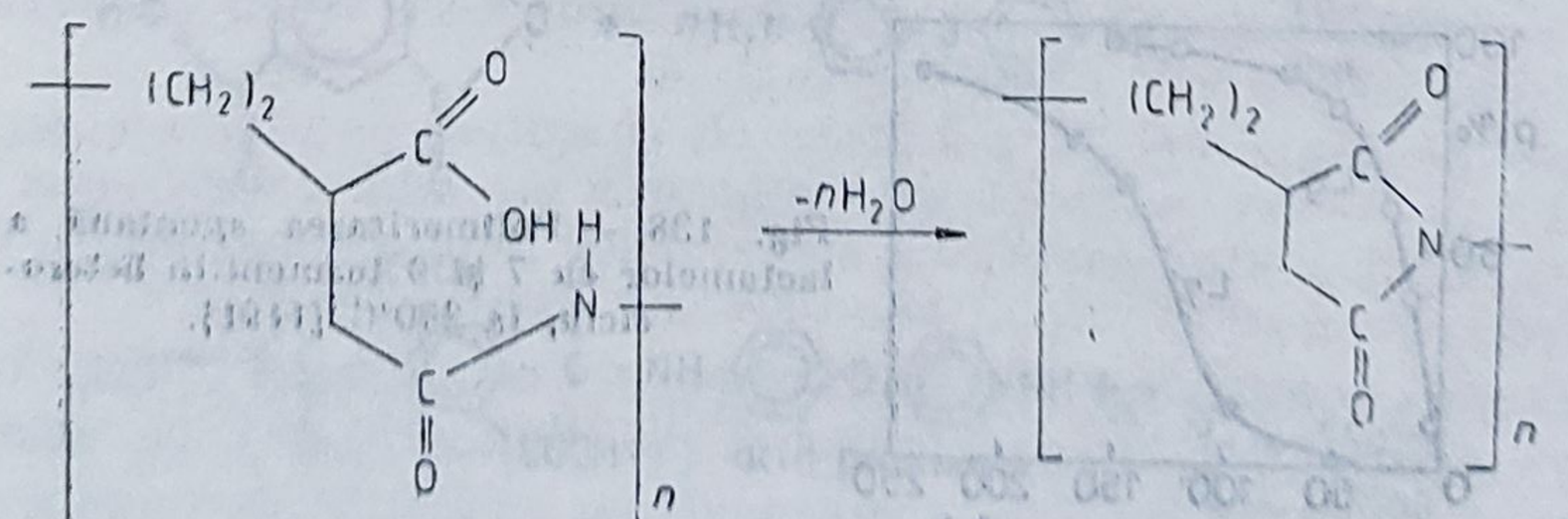
(4—1126)

Termenul ales este impropriu deoarece încatenarea se poate realiza și prin poliadiția cationică clasică a lactamelor :



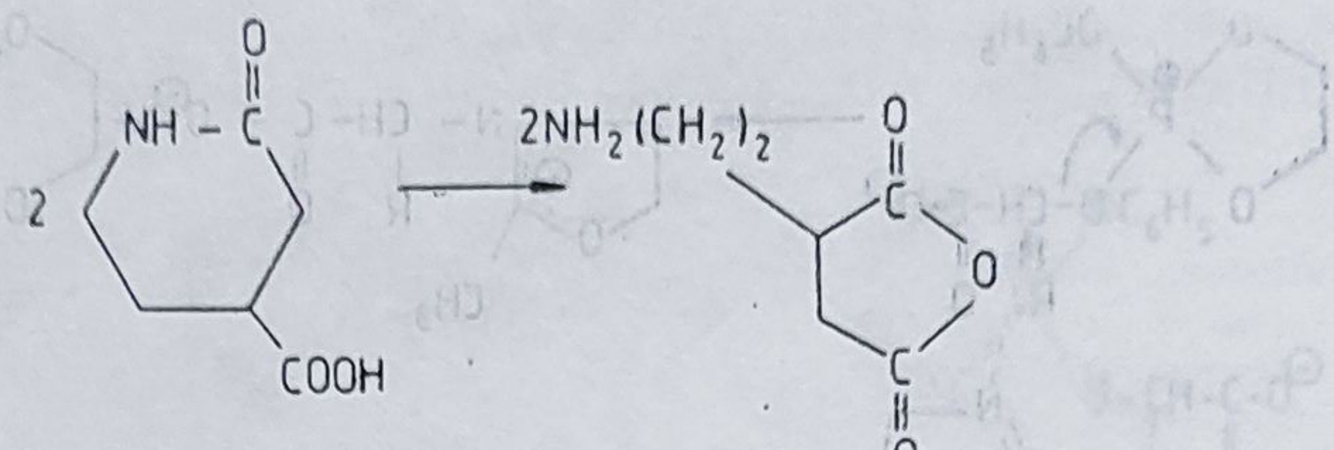
(4—1127

urmată de deshidratarea intramoleculară :



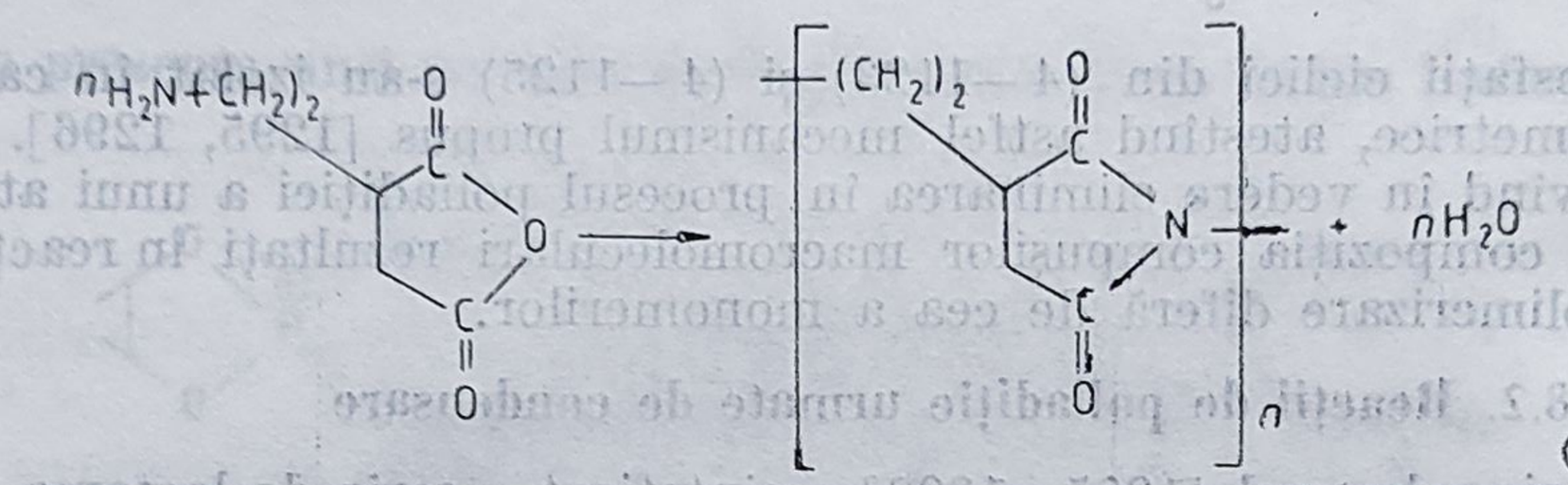
(4—1128)

Izomerizarea presupune rearanjarea bimoleculară a unităților de monomer într-o amino-anhidridă



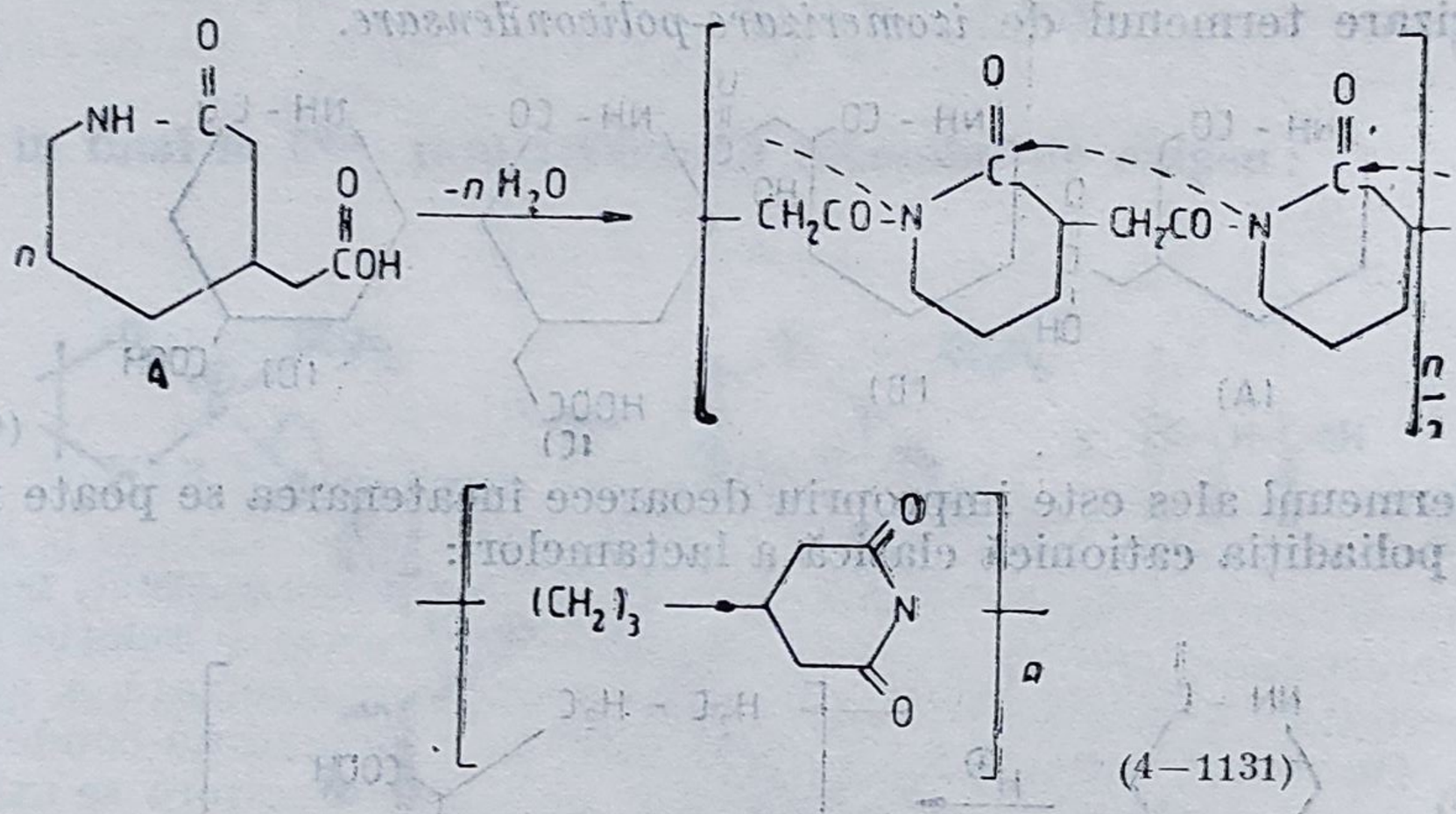
(4—1129)

urmată de policondesarea acesteia:



(4—1130)

sau policondensarea directă a lactamei prin intermediul grupelor carboxilice laterale și transacilarea ulterioară a lanțurilor:



(4—1131)

Incatenarea acestor lactame este spontană la încălzire (autopolimerizare). Králiček și col. [1399] au arătat că și lactamele nesubstituite cu 7 și 9 termeni în ciclu, L_7 și L_9, polimerizează spontan chiar dacă monomerii sînt foarte puri și uscați, excluzînd astfel posibilitatea inițierii prin impurități sau urme de apă (fig. 138).

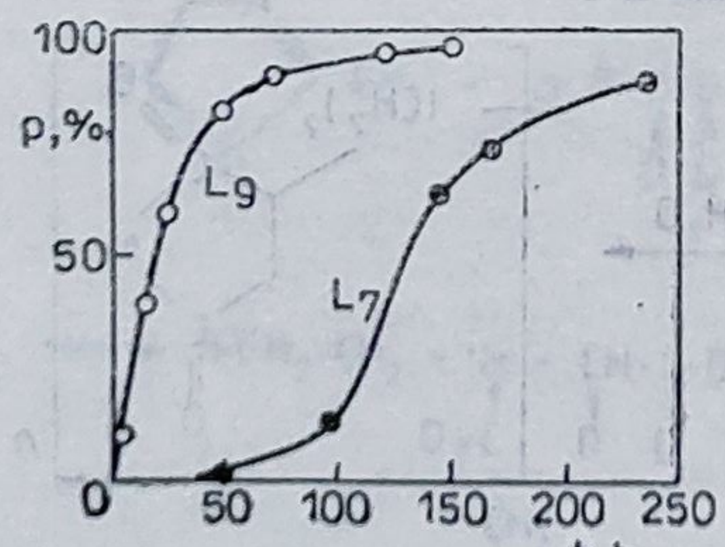
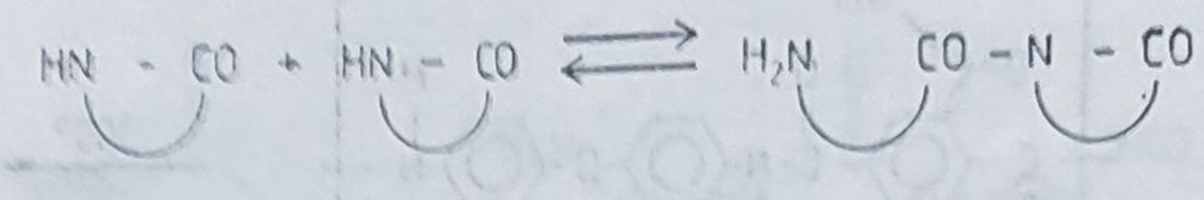


Fig. 138. — Polimerizarea spontană a lactamelor cu 7 și 9 termeni în heterociclu, la 260°C [1191].

Autorii au determinat concentraţia grupelor bazice şi acide, formate în procesul încatenării (fig. 139 şi 140), care pot acţiona drept centre de creştere, apariţia acestora putînd fi datorată disproporţionării a două unităţi de lactamă:



(4—1132)

urmată de aminoliza bimoleculară, discutată în cap. 4.4. (ec. (4—853), (4—854)).

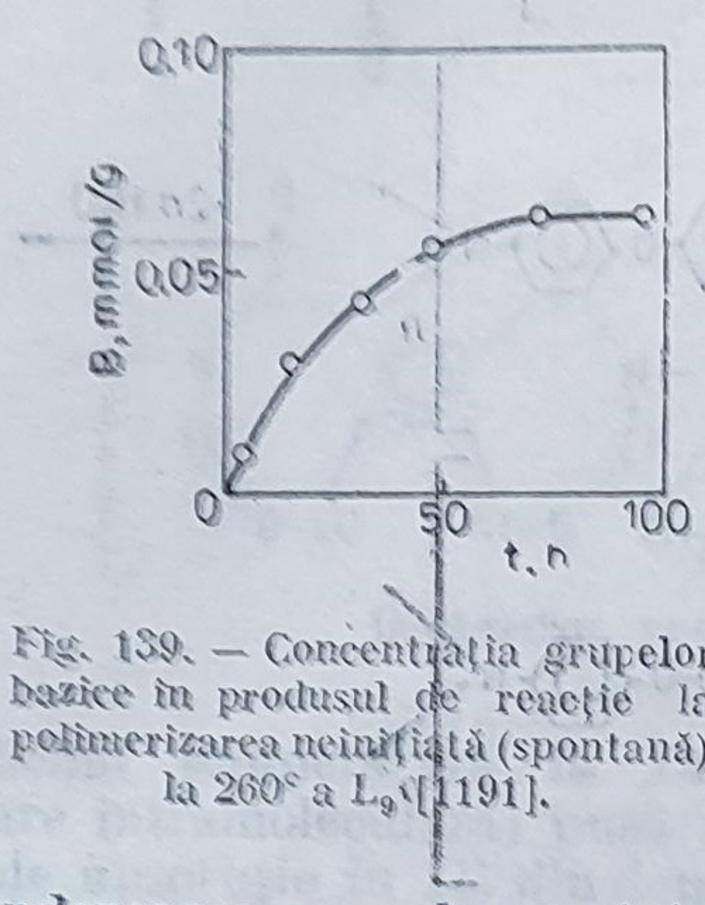


Fig. 139. — Concentraţia grupelor bazice în produsul de reacţie la polimerizarea neiniţiată (spontană) la 260° a L_9 [1191].

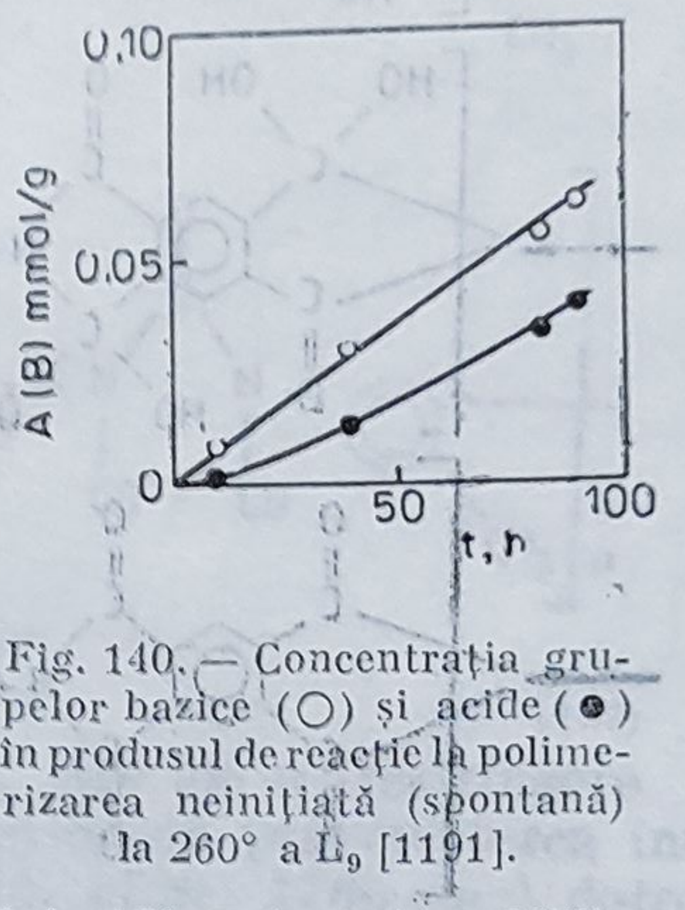
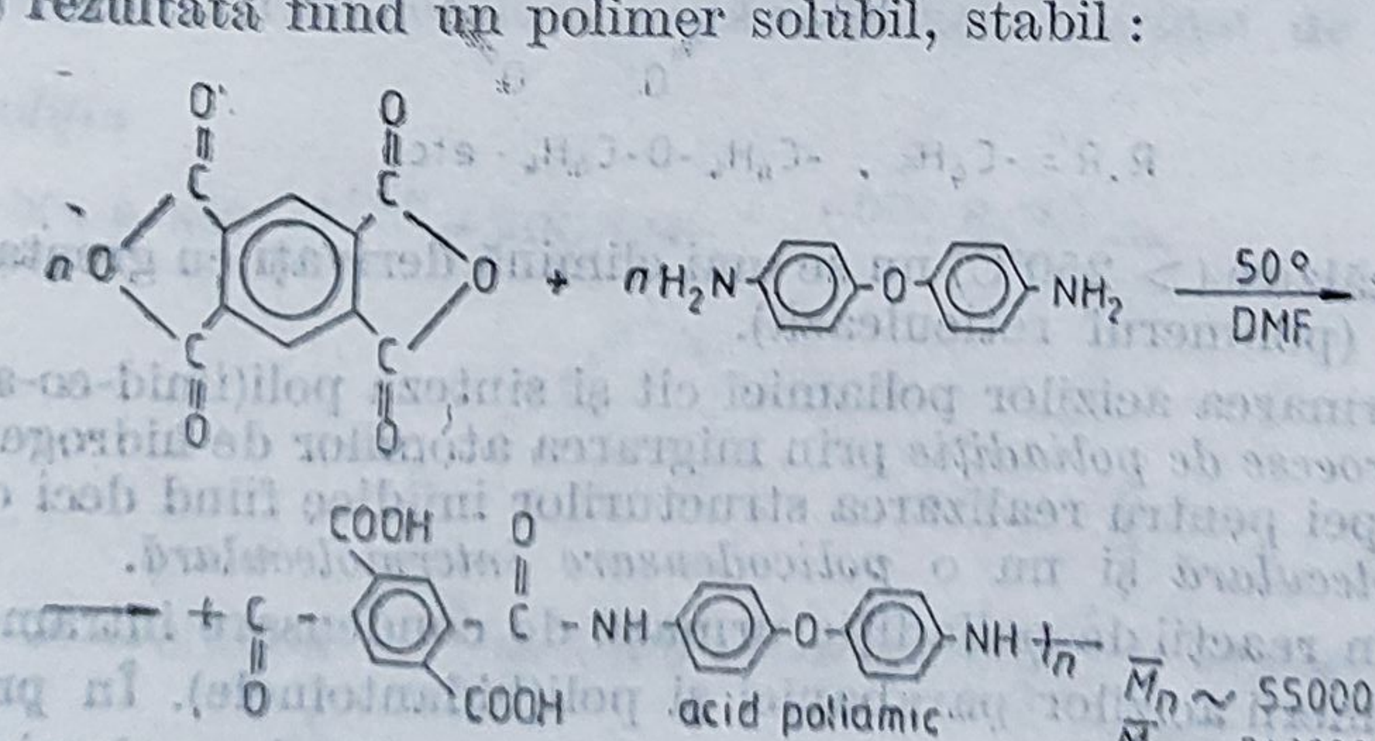


Fig. 140. — Concentraţia grupelor bazice (○) şi acide (●) în produsul de reacţie la polimerizarea neiniţiată (spontană) la 260° a L_9 [1191].

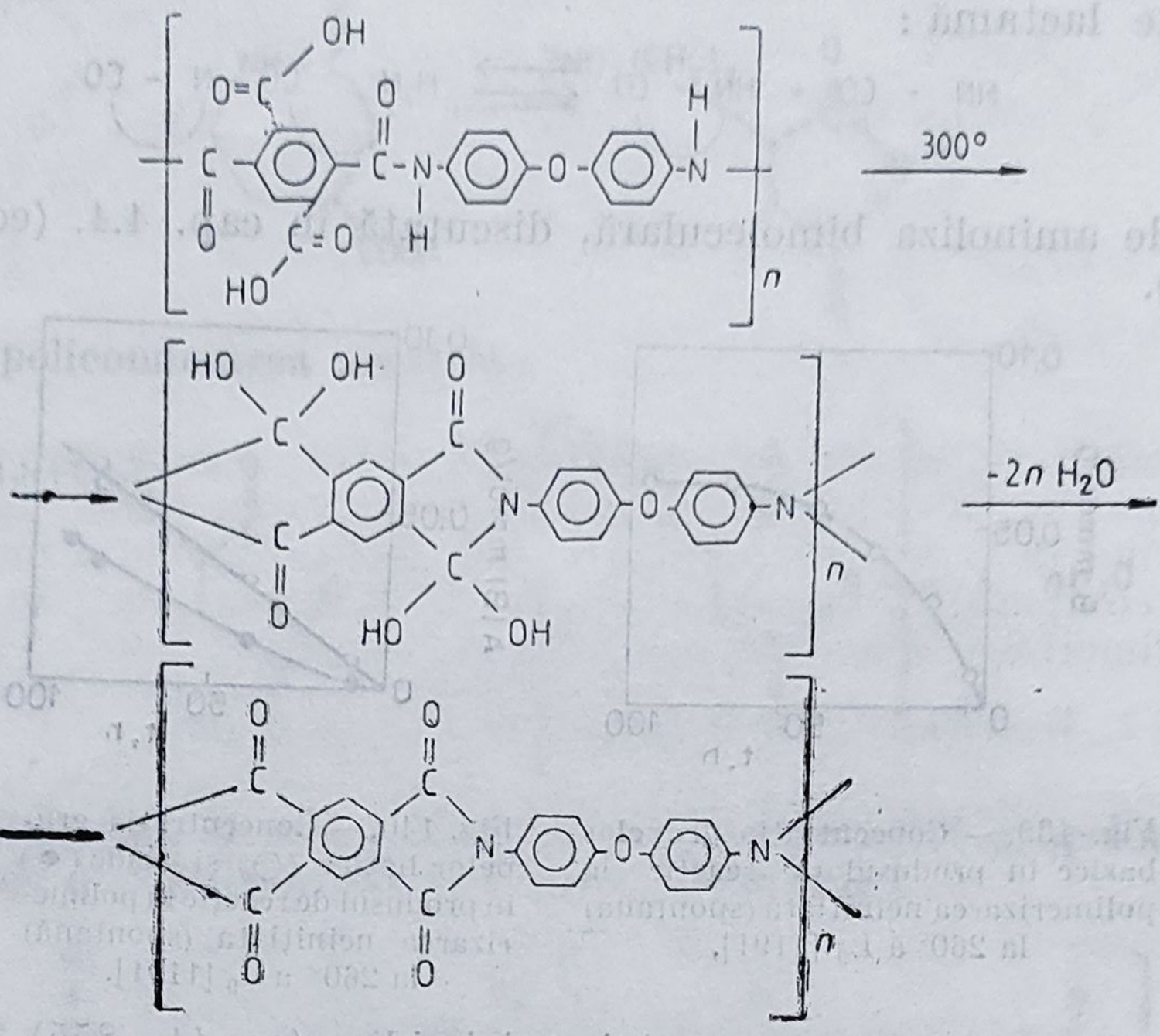
Condensarea grupelor aminice şi imidice (ec. (4—855) ÷ (4—860)) conduce la grupe amidinice care trec, prin hidroliză, în grupe carboxilice. Acestea din urmă catalizează adiţia lactamei la grupele aminice primare. Existenţa în monomer a grupelor carboxilice libere (cazul lactamelor A—D (4—1126)) face posibilă autocataliza proceselor de poliadiţie cationică, explicînd astfel încatenarea spontană la încălzire a acestor monomeri (4—1127) şi, datorită temperaturii înalte de reacţie (> 250°C), eliminarea intramoleculară a apei dintre aceste grupe şi gruparea amidică —NH—, cu formarea structurilor imidice (mai stabile termic decît cele amidice) pe lanţ (ec. (4—1128)).

Poliimidele termostabile sînt produsul reacţiei dintre anhidrida piromelitică şi diaminele aromate, considerată a fi o policondensare în două trepte [1400]. În prima etapă are loc o poliadiţie ce decurge predominant în poziţia pară, poliamida cu grupe acide libere (numită acid poliamic) rezultată fiind un polimer solubil, stabil:



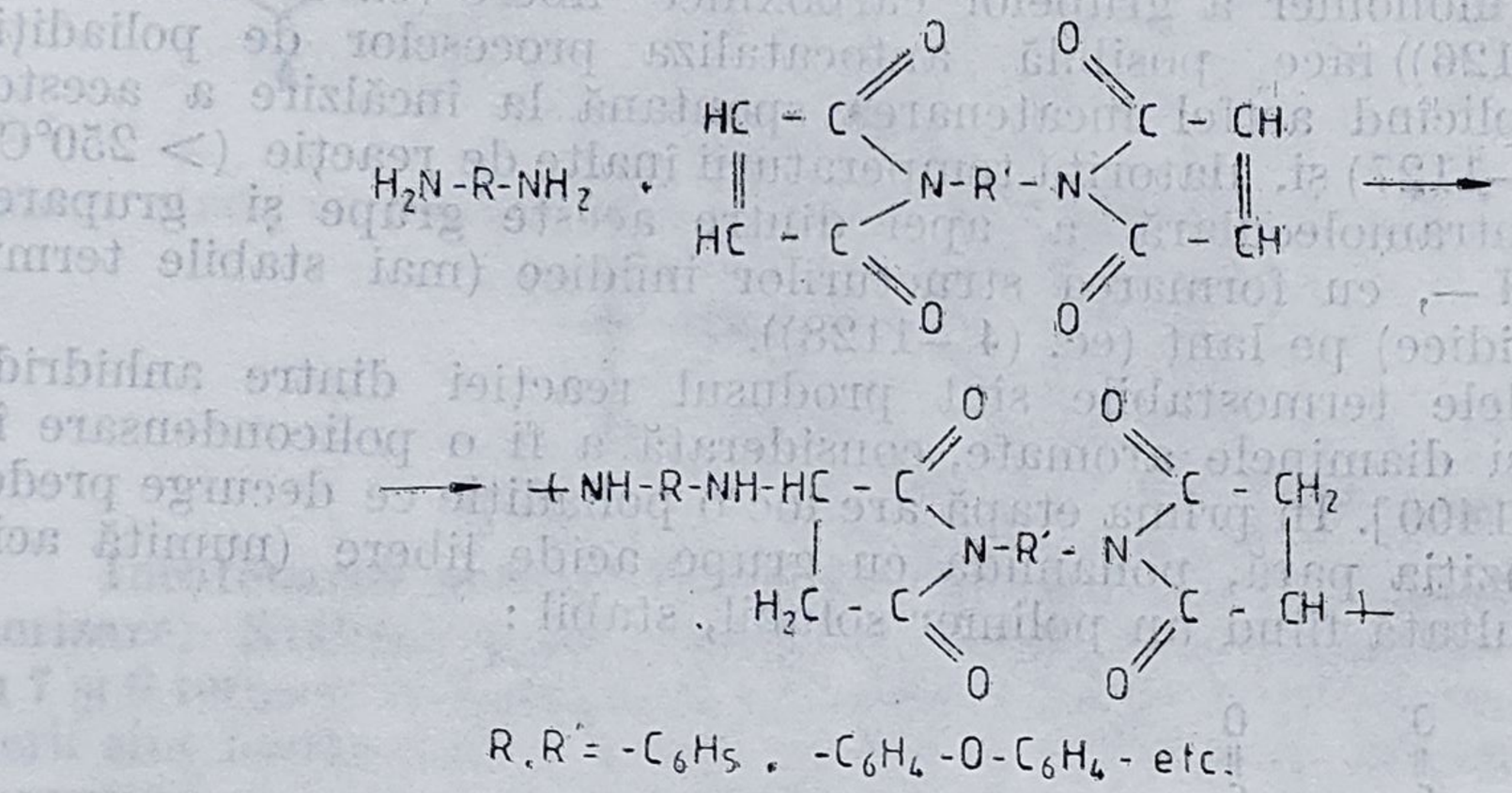
(4—1133).

Policondensarea are loc intramolecular, la încălzirea acidului poliamic, ca urmare a continuării procesului de adiţie la temperaturi ridicate :



(4—1134)

Adiţia repetată a diaminelor aromate la legăturile duble ale bismaleimidelor conduce la poli(imid-co-amine) :



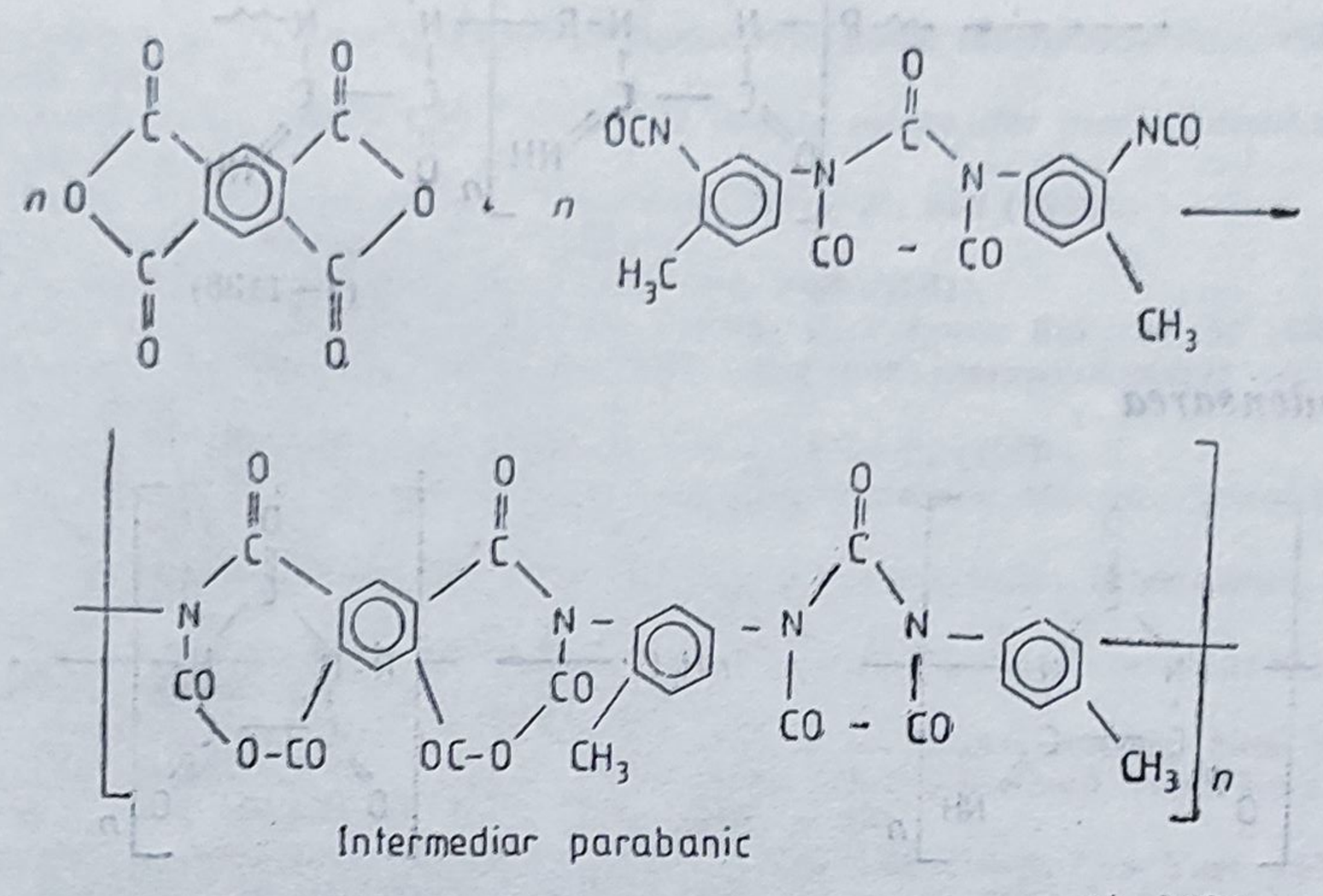
(4—1135)

la a căror încălzire ($> 250°C$) nu se mai elimină derivaţi cu greutate moleculară mică (polimerul reticulează).

Atît formarea acizilor poliamici cît şi sinteza poli(imid-co-amid)elor reprezintă *procese de poliadiţie* prin migrarea atomilor de hidrogen mobili, eliminarea apei pentru realizarea structurilor imidice fiind deci o *condensare intramoleculară* şi nu o *policodensare intermoleculară*.

Tot prin reacţii de poliadiţie urmată de condensare intramoleculară se obţin polimerii acizilor parabanici şi poli(hidantoinele). În primul caz se pleacă de la dianhidride şi diizocianaţi cu structuri parabanice prefor-

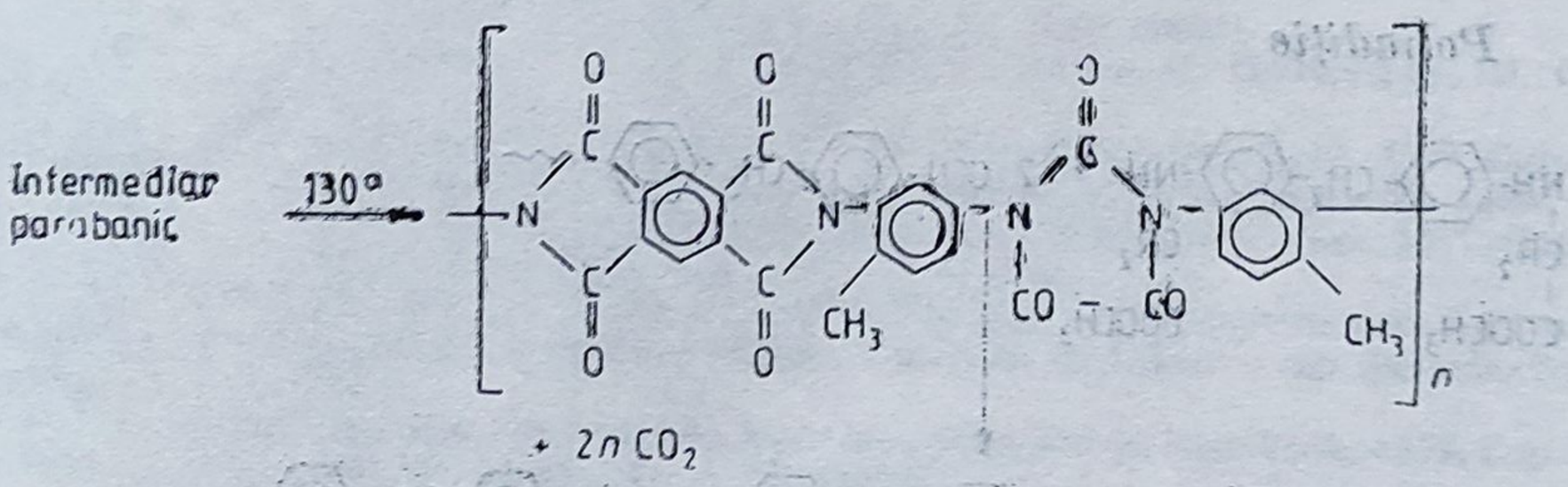
mate [1401]. S-a dovedit că mecanismul reacţiei are loc prin deschiderea ciclului de anhidridă şi formarea unui intermediar cu cicluri de 7 membri, caracterizate printr-o bandă de absorbţie în infraroşu la 1660 cm^{-1} :



Intermediar parabanic

(4—1136)

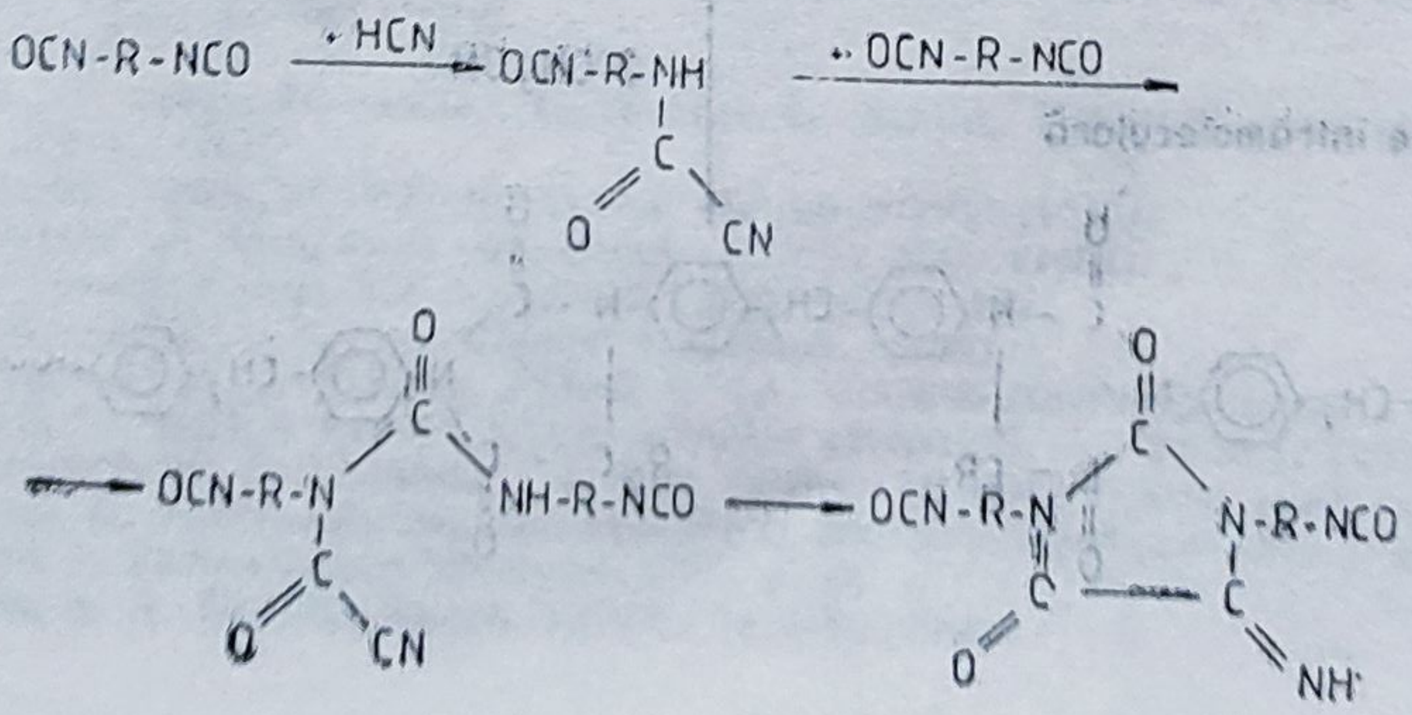
Ridicînd temperatura la 130°C, are loc o restrîngere de ciclu (condensare intramoleculară) pusă în evidenţă prin creşterea intensităţii benzilor de absorbţie în IR din domeniul 1720 —1760 cm^{-1}, datorate carbonilului imidic, şi prin scăderea benzii de la 1600 cm^{-1} a ciclului de 7 termeni :

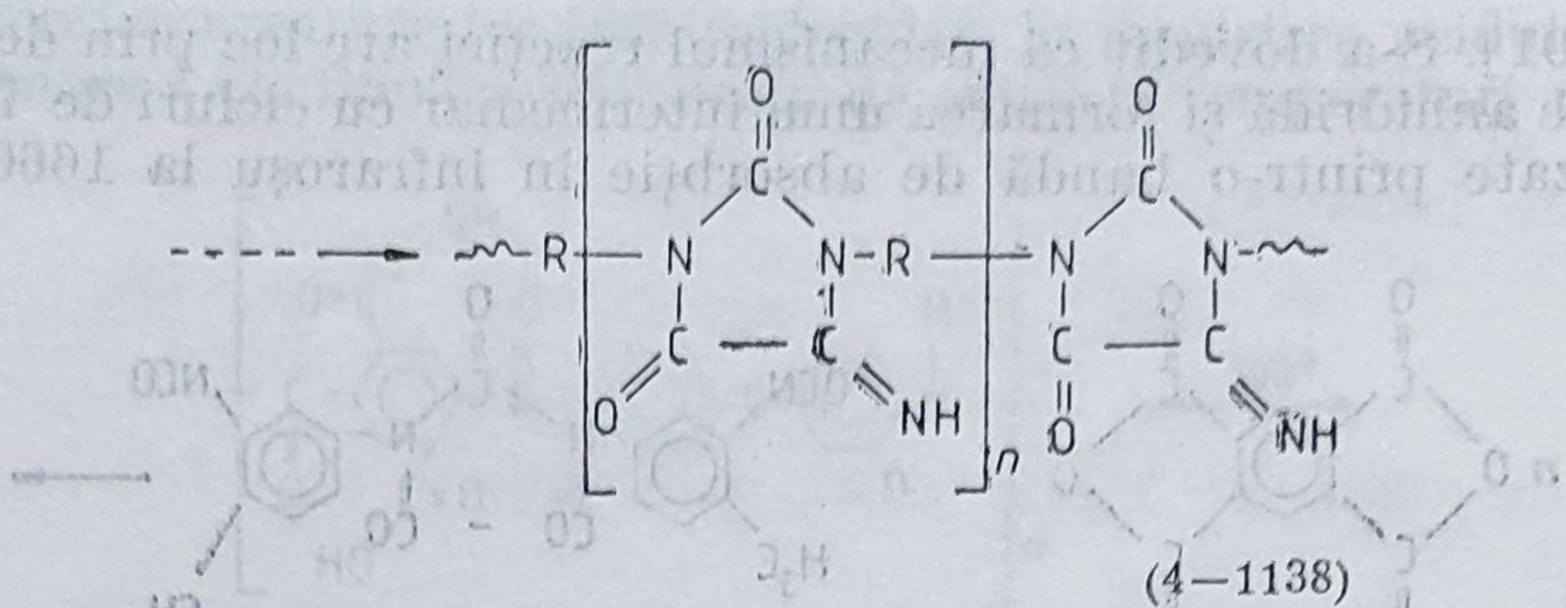


(4—1137)

Structurile poliparabanice iau naştere tot printr-un proces de poliadiţie şi ciclizare intramoleculară a diizocianaţilor, urmat de condensare [1400] :

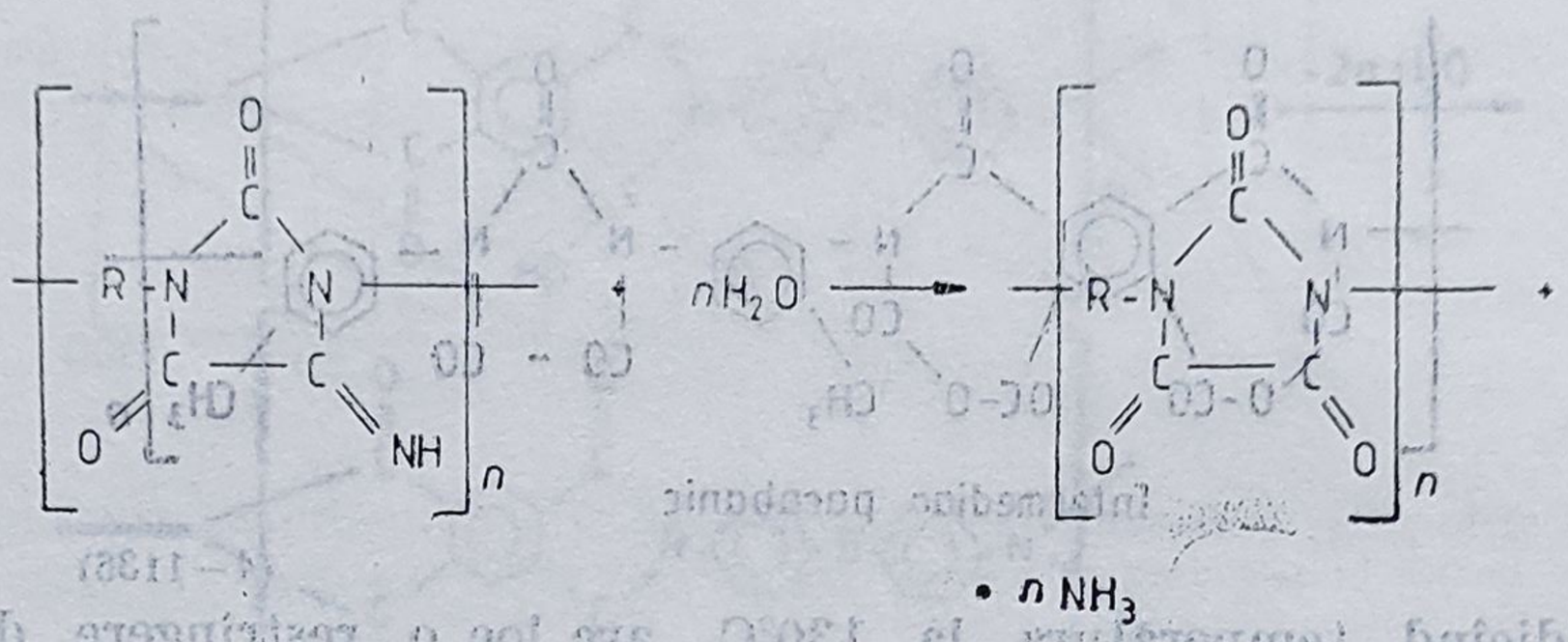
Poliadiţia





(4—1138)

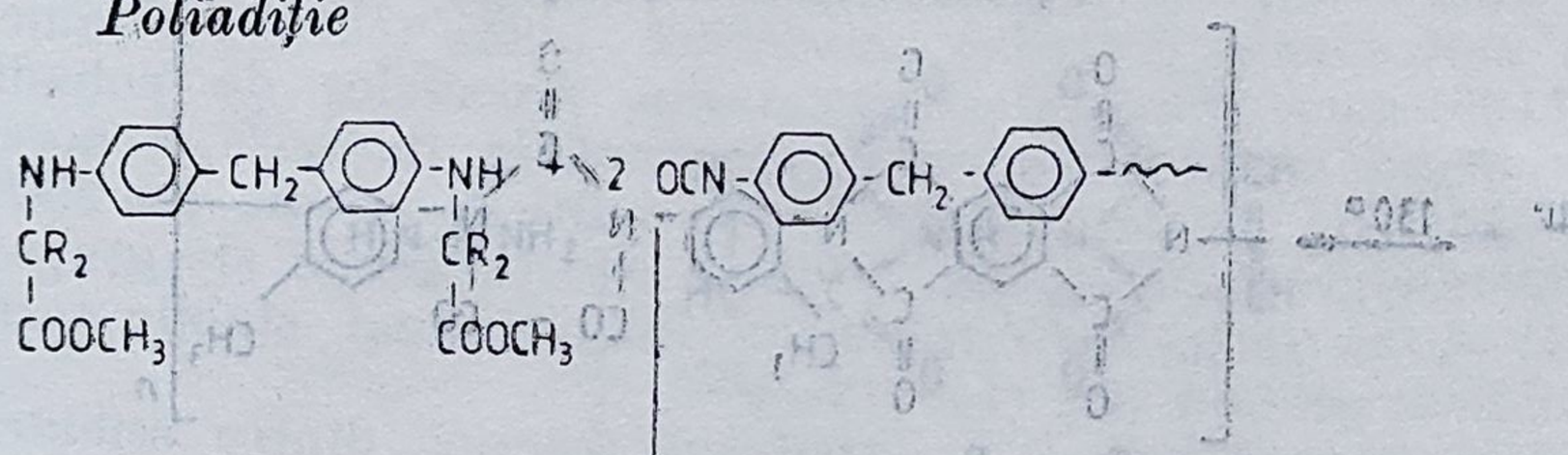
Condensarea



(4—1139)

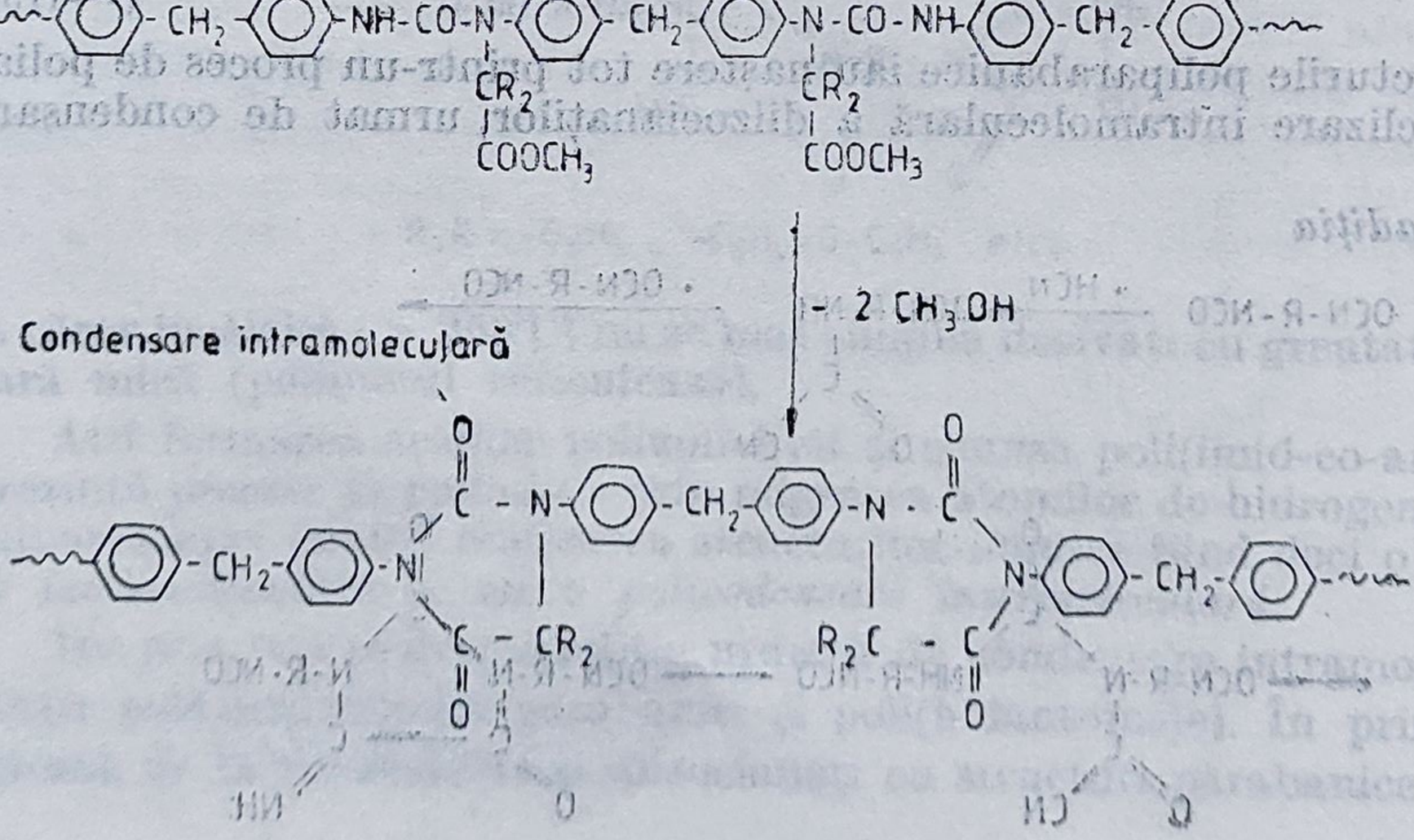
Polihidantoinele se sintetizează prin următoarea secvenţă de reacţii [1401]:

Poliadiţie



(4—1140)

Condensare intramoleculară



(4—1141)

TRATAT DE CHIMIA COMPUȘILOR MACROMOLECULARI
—volumul IV—

1. Cr. Simionescu, C. V. Oprea, *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, vol. I, E.D.P., București, 1973.
2. Cr. Simionescu, V. Bulacovschi, *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, vol. III, București, 1976.
3. C. S. Marvel, R. R. Chambers, J. Am. Chem. Soc., *70*, 993 (1948).
4. O. Bayer, Angew. Chem., *A 59*, 257 (1947).
5. K. Sauer, M. H. Kasparian, J. Org. Chem., *26*, 3498 (1961).
6. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. van Velden, J. Polymer Sci., *30*, 81 (1958).
7. Cr. Simionescu, D. Feldman, Tratat de chimia compușilor macromoleculari, vol. II, E.D.P., București, 1974.
8. W. J. Goethals, W. Drijvers, Makromol. Chem., 136, 73 (1970).
9. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, *Non-Radical Polymerizations*. Elsevier-Scientific, Amsterdam, 1976, p. 123.
10. R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1967, p. 197—212.
11. A. M. Șur., *Vysokomoleculiarnye Soedinenia*, Izd. Vyssaia Școla, Moscova, 1981.
12. A. Schöberl, Makromol. Chem., *37*, 64 (1960).
13. F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
14. J. Sebenda, *Polymerization of Lactams* în : *Polymerization of Heterocycles*, O. Vogl și J. Furukawa ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1973, p. 193.
15. H. G. Elias, *Macromolecules*, Synthesis and Materials. John Wiley, New York, 1977, Cap. 16.
16. C. D. Nenițescu, *Chimie Organică* vol. I, E.D.P., București, 1974, p. 230—247.
17. E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 188.
18. F. S. Dainton, T. R. E. Devlin, P. A. Small, Trans. Faraday Soc., *51*, 1710 (1955).
19. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev. (London), *12*, 61, (1958).
20. K. C. Frisch, S. L. Reegen, Ring-Opening Polymerization ; în Kinetics and Mechanisms of Polymerization Series, vol. 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969, pp. 4—11.
21. P. A. Small, Trans. Faraday Soc., *51*, 1717 (1955).
22. A. Maccoll, Progr. Stereochem., *1*, 361 (1954).
23. G. S. Hammond, R. W. Todd, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 2315 (1953).
24. W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, C. G. Krespan, J. Org. Chem., *30*, 4188 (1965).
25. H. G. Elias, *Macromolecules. Synthesis and Materials*, John Wiley, New York, 1977, Cap. 18.
26. T. Volintiru, G. Ivan, *Introducere în fizico-chimia polimerilor*, E.T., București, 1980.
27. H. G. Elias, *Macromolecules: Synthesis and Materials*, John Wiley, New York, 1977, Cap. 6.
28. R. D. Snow, F. E. Frey, Ind. Eng. Chem., *30*, 176 (1938).
29. W. J. Bailey, T. Endo, First S. R. Romania-USA Seminar on Polymer Science on Unsolved Problems in Co- and Graft Polymerizations, Iași 1976, J. Polymer Sci. Polymer Symposium, *64*, 17 (1978).
30. H. G. Elias, *Macromolecules. Synthesis and Materials*, John Wiley, New York, 1977, Cap. 21.
31. O. Vogl, J. Macromol. Sci.-Chem., *A — 1*, 243 (1967).
32. W. J. Bailey, First Japan-US Seminar on Unsolved Problems in Ionic Polymerization, Fuji Hakone 1974, J. Macromol. Sci.-Chem., *A — 9*, 5, 849 (1975).
33. R. H. Cragg, *Phosphonitrilic Compounds*, în *Essays in Chemistry* vol. I, J. N. Bradley, R. D. Gillard, R. F. Hudson, ed., Academic Press, Londra, 1970.
34. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, *Nitrogen Containing Heterocyclic Compounds ;* în *Ring Opening Polymerization*, K. C. Frisch, S. L. Reegen, ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
35. A. Würtz, Ann., *71*, 326 (1849).
36. W. Hentschel, Ber., *17*, 1284 (1884).
37. O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, H. Schild, Patent German (I. G. Farbenindustrie) 728981 (1937).
38. O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, Patent Italian 367704 (1940).
39. K. C. Frisch, J. Macromol. Sci.-Chem., *A — 15*, 1089 (1981).
40. H. S. Rothrock, Patent S.U.A., 2282827 (DuPont), (1942).
41. W. E. Catlin, Patent S.U.A. 2284637 (DuPont), (1942).
42. W. E. Hanford. D. F. Holmes, Patent S.U.A. 2284896 (DuPont) (1942).
43. M. Master, L. Arnold, Patent S.U.A. 3440269 (1969) ; C. A., *71* 3123 (1969).
44. F. W. Hoover, H. S. Rothrock, J. Org. Chem., *28*, 2082 (1963), Ibid., *29*, 143 (1964).
45. S. Petersen, H. F. Piepenbrink, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller editor, vol. 8, Thiemeverlag, Stuttgart, 1952, p. 75.
46. H. Ulrich, A. A. Sayigh, Angew. Chem., *78*, 746 (1966).

47. W. B. Bennet, J. H. Saunders, E. E. Hardy, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 2101 (1953).
48. G. Kempter, F. Kasper, D. Kreysig, E. Uhlemann, F. Welsch, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980, p. 193.
49. G. F. Ottman, E. H. Kober, D. F. Gavin, Patent S.U.A. 3481967 (1969); *C.A.*, *72*, 90038 (1970).
50. E. W. Stern, M. L. Spector, Patent S.U.A. 3.405.156 (1968); *C.A.*, *70*, 3514b (1969).
51. W. Siefken, Liebigs Ann. Chem., *562*, 75 (1949).
52. J. H. Saunders, R. J. Slocombe, Chem. Rev., *43*, 203 (1948).
53. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers*, vol. XVI—1, Interscience Publ., J. Wiley, New York, 1962.
54. D. J. Lyman, *Polyurethanes.* In *"Step Growth Polymerizations"*, D. H. Solomon editor, Marcel Dekker, Inc., New York, 1972, p. 95.
55. D. J. Lyman, Rev. Macromol. Chem., *1*, 191 (1966).
56. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers*, Vol. XVI—2, Interscience Publ., J. Wiley, New York, 1964.
57. C. Naegeli, A. Tyabji, C. Conrad, F. Litman, Helv. Chim. Acta., *21*, 1100 (1938).
58. E. M. Hicks, Jr., A. J. Ultee, J. Drougas, Science, *147*, 373 (1965).
59. I. C. Kogon, J. Amer. Chem. Soc., *78*, 4911 (1956).
60. J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, J. Appl. Polymer Sci., *4*, 207, (1960).
61. D. J. Lyman, J. Polymer Sci., *45*, 49 (1960).
62. H. Lakra, F. B. Dains, J. Amer. Chem. Soc., *51*, 2220 (1920).
63. W. Dieckmann, F. Briest, Chem. Ber., *39*, 3052 (1906).
64. A. Fry, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 2686 (1953).
65. M. Coenen, Chem. Ber., *80*, 546 (1947).
66. R. Compper, Angew. Chem., *69*, 729 (1957).
67. C. Naegeli, A. Tyabji, Helv. Chim. Acta, *18*, 142 (1935).
68. W. Dieckmann, J. Hopper, R. Stein, Chem. Ber., *37*, 4627 (1904).
69. B. Kühn, Chem. Ber., *18*, 1476 (1885).
70. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Rev., *57*, 47 (1957).
71. V. E. Shashoua, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 3156 (1959).
72. H. Staudinger, J. Meyer, Helv. Chim. Acta, *2*, 635 (1919).
73. T. W. Campbell, J. J. Monagle, J. Amer. Chem. Soc., *84*, 1492 (1962).
74. W. Neumann, P. Fischer, Angew. Chem., *74*, 801 (1962).
75. D. J. Lyman, N. Sadri, Makromol. Chem., *67*, 1 (1963).
76. M. L. Weiner, J. Org. Chem., *25*, 2245 (1960).
77. C. King, J. Org. Chem., *25*, 352 (1960).
78. J. H. Saunders, F. Dobinson, *Polyurethane Formation.* In *"Chemical Kinetics"*, C. H. Bamford și C. F. H. Tipper editori, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976 p. 539.
79. J. W. Baker, J. B. Holdsworth, J. Chem. Soc., 19, (1949).
80. A. Farkas, K. G. Flynn, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 642 (1960).
81. A. Farkas, G. A. Mills, W. E. Erner, J. B. Maerker, Ind. Eng. Chem., *51*, 1299 (1959).
82. A. Farkas, P. F. Strohm, Ind. Eng. Chem. Fundam., *4*, 32, (1965).
83. J. J. Tazuma, H. K. Latourette, Amer. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City, Sept. 1956, cf. Lit. 78.
84. J. Robins, J. Appl. Polymer Sci., *9*, 821 (1965).
85. H. A. Smith, J. Appl. Polymer Sci., *7*, 85 (1963).
86. F. Hostettler, E. F. Cox, Ind. Eng. Chem., *52*, 609 (1960).
87. F. G. Willeboordse, F. E. Critchfield, R. L. Meeker, J. Cell. Plast., *1*, 76 (1965).
88. S. E. Entelis, O. V. Nestorov, Russ. Chem. Rev. (English transl.), *35*, 917 (1966).
89. S. G. Entelis, O. V. Nestorov, R. P. Tiger, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *178*, 661 (1968).
90. M. Sato, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 3893 (1960).
91. K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, J. Polymer Sci. C., *16*, 2191 (1967).
92. L. P. Hammett, Chem. Rev., *17*, 135 (1935); Ibid. *59*, 96 (1937).
93. I. G. Murgulescu, E. Segal, Tatiana Oncescu, *Introducere în chimia fizică*, Vol. II—2, EDP, București 1981, p. 664.
94. C. D. Nenițescu, *Chimie Organică*, Vol. II, EDP, București, 1974, p. 47.
95. J. W. Baker, N. N. Davies, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 24, (1949).
96. O. Bayer, E. Mueller, S. Petersen, H. Piepenbrink, E. Windemuth, Rubber. Chem. Technol., *26*, 493 (1953).
97. O. Bayer, E. Mueller, S. Petersen, H. Piepenbrink, E. Windemuth, Angew. Chem., *62*, 57 (1950).
98. E. Mueller, O. Bayer, S. Petersen, H. Piepenbrink, F. Schmidt, E. Wienbrenner, Angew. Chem., *64*, 523 (1952).
99. O. Bayer, E. Mueller, Angew. Chem., *72*, 934, (1960).
100. E. Mueller, Kunstoffe, *50*, 437 (1960).
101. J. H. Saunders, Rubber Chem. Technol., *33*, 1259 (1960).

102. E. Mueller, Rubber Plastics Age, *39*, 195 (1958).
103. F. H. Brock, J. Org. Chem., *24*, 1802 (1959).
104. M. Kaplan, J. Chem. Eng. Data, *6*, 272 (1961).
105. H. F. Brock, J. Phys. Chem., *65*, 1638 (1961).
106. A. DiGiacomo, J. Phys. Chem., *65*, 696 (1961).
107. M. E. Bailey, V. Kirss, R. G. Spaunburgh, Ind. Eng. Chem., *48*, 794 (1956).
108. J. Burkus, C. F. Eckert, J. Amer. Chem. Soc., *80*, 5948 (1958).
109. I. C. Kogon, J. Org. Chem., *24*, 438 (1959).
110. R. C. Cunningham, T. G. Mastin, J. Org. Chem., *24*, 1585 (1959).
111. L. C. Case, J. Chem. Eng. Data, *5*, 347 (1960).
112. L. C. Case J. Appl. Polymer Sci., *8*, 533 (1964).
113. L. C. Case, K. W. Li, J. Appl. Polymer Sci., *8*, 935 (1964).
114. L. L. Ferstanding, R. A. Scherrer, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 4838 (1959).
115. Laura Măndăşescu, A. Petruş, I. Matei, Rev. Roum. Chim., *9* (8—9), 491 (1964).
116. E. C. Lovering, K. J. Laidler, Can. J. Chem., *40*, 26 (1962).
117. S. L. Reegen, K. C. Frisch, J. Polymer Sci., *A—1*, 2883 (1970).
118. J. L. O'Brien, S. Pagano, Lucrare prezentată la Delaware Regional Metting of the Amer. Chem. Soc., Febr. 1958; cf. lit. 78. A. J. Bloodworth, A. G. Davies, Proc. Chem. Soc., London, 264 (1963).
119. H. L. Heiss, F. P. Combs, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, E. E. Hardy, Ind. Eng. Chem., *51*, 929 (1959).
120. C. D. Nolen, Belg. Patent 645.558 (Mobay Chem. Co.) 1964; *C.A.*, *63*, 10145 (1965).
121. M. Bailey, C. E. McGinn, R. G. Spaunburgh, Lucrarea prezentată la Amer. Chem. Soc. Meeting, Atlantic City, Sept. 1956; cf. lit. 78.
122. Elena Cocea, A. Caraculacu, C. Mărculescu, A. Petruş, I. Matei, Studii Cercet. St. Chim., *10*, 261 (1959).
123. Elena Cocea, L. Crivetz, A. Petruş, L. Măndăşescu, I. Matei, Studii Cercet. St. Chim., *14*, 213 (1963).
124. I. Matei, E. Cocea, A. Caraculacu, A. Petruş, Studii Cercet. St. Chim., *13*, 109 (1962).
125. A. Caraculacu, C. Mărculescu, A. Petruş, E. Cocea, I. Matei, Studii Cercet. St. Chim., *10*, 247 (1959).
126. I. Matei, E. Cocea, A. Petruş, Studii Cercet. St. Chim., *13*, 241 (1962).
127. Alla Barbălată (Petruş), *Cercetări în domeniul izocianaţilor cu aplicaţii la poliuretani*. Teză de doctorat, Inst. Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi, 1974.
128. A. Caraculacu, A. Petruş, I. Matei, Brevet R.S.R., 51.473 (1968).
129. I. Matei, A. Petruş, A. Caraculacu, *Proces tehnologic de pilot* nr. 24/8 iunie 1965, Comb. Chimic Borzeşti.
130. A. Caraculacu, A. Petruş, M. Labă, Brevet R.S.R. 51.081 (1967); Fr. Patent 2.110.532 (1972); Patent S.U.A. 3.716.590 (1973); Brit. Patent 1.305.467 (1973).
131. A. Caraculacu, A. Petruş, L. Geanău, S. Sfinţescu, I. Fontana, Brevet R.S.R. 56.149 (1977).
132. A. Caraculacu, M. Bordei, V. Ţăranu, G. Caraculacu, Brevet RSR 64.851 (1978).
133. C. Ciobanu, C. Adumitresei, I. Neacşu, A. Caraculacu, Brevet R.S.R. 68.415 (1980).
134. Laura Geanău, A. Caraculacu, V. Ţăranu, S. Seiler, V. Popescu, Brevet R.S.R., 78.981 (1980).
135. K. L. Hoy, R. A. Martin, R. H. Peterson. 152nd Amer. Chem. Soc. Meeting, *Organic Coatings and Plastics Div. Preprints*, New York, p. 55, (1966).
136. W. Cooper, R. W. Pearson, S. Darke, The Industrial Chemist, *36*, 121 (1960).
137. N. V. Seeger, T. G. Mastin, E. Fauser, E. A. Sinclair, Ind. Eng. Chem., *45*, 2538 (1953).
138. A. Caraculacu, G. Caraculacu, V. Popescu, A. Pascariu, C. Cioancă, Brevet R.S.R. 65.781 (1977).
139. A. A. Blagonravova, I. A. Pronina, A. V. Uvarov, G. V. Rudnaia, S. M. Arefieva, Lakokrasoch. Mater ih Primen. *4*, 1 (1965). C.A. 64, 6761 (1966).
140. J. R. Fischer, Tetrahedron Suppl., *1* (19), 97 (1963).
141. W. C. Darr, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, J. Cell. Plast., *2*, 266 (1966).
142. A. Šebenik, C. Kastelic, U. Osredkar, Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, *25(1)*, 120 (1984).
143. A. Šebenic, C. Kastelic, U. Osredkar, J. Macromol. Sci.-Chem., *A—20*, 341 (1983).
144. G. Woods, *Flexible Polyurethane Foams*. Chemistry and Technical Applications, Science Publishers, London, 1982, p. 3.
145. C. Delides, R. A. Pethrick, A. V. Cunliffe, P. G. Klein, Polymer, *22*, 1205 (1981).
146. E. Breitmaier, G. Hass, W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, Vol. 1—3, Heyeden, London, 1979.
147. W. Kern, H. Kalsch, K. J. Rauterkus, H. Sutter, Makromol. Chem., *44/46*, 78 (1961).
148. V. V. Korşak, I. A. Strepikeev, A. F. Moiseev, Soviet Plastics (English Transl.), *7*, 12 (1961).
149. T. Mukaiyama, S. Ozaki, J. Amer. Chem. Soc., *29*, 51 (1956).

150. C. H. Beachell, P. C. Nogoobon, J. Appl. Polymer Sci., *7*, 2217 (1963).
151. J. Kaczaj, J. Appl. Spectroscopy, *21*, 180 (1967).
152. C. Ciobanu, G. E. Grigoriu, Materiale Plastice, *15*, 227 (1978).
153. W. Kern, K. J. Rauterkus, W. Weber, W. Hertz, Makromol. Chem., *57*, 241 (1962).
154. C. Ciobanu, V. Iurea, Materiale Plastice, *15*, 84 (1978).
155. C. Ciobanu, C. Adumitresei, M. Palamaru, C. Birlădeanu, Materiale Plastice, *20*, 180 (1983).
156. C. Ciobanu, M. Palamaru, Industria Uşoară, *30*, 117 (1983).
157. C. Ciobanu, C. Adumitresei, I. Marcean, E. Costea, G. E. Grigoriu, Materiale Plastice, *20*, 13 (1983).
158. C. Ciobanu, *Poliuretani pentru piele sintetică*, Teză de Doctorat, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi, 1979.
159. C. Schollenberger, K. Dimberg, Elastoplastics, *5*, 222 (1973).
160. T. Kajyama, W. J. MacKnight, Macromolecules, *2*, 254 (1969).
161. T. Kajyama, W. J. MacKnight, Trans. Soc. Rheol., *13*, 527 (1969).
162. T. Kajyama, W. J. MacKnight, Polymer J., *1*, 548 (1970).
163. W. J. MacKnight, M. Yang, J. Polymer Sci., Symposium, *42*, 817 (1973).
164. J. C. West, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., Symp., *60*, 127 (1977).
165. W. R. Seymour, J. Allegrezza, S. L. Cooper, Macromolecules, *6*, 896 (1973).
166. S. N. Schneider, S. C. Paik Sung, W. R. Matton, Macromolecules, *8*, 64 (1975).
167. S. Chang, S. Paik, S. N. Schneider, Macromolecules, *8*, 68 (1975).
168. C. Ciobanu, G. E. Grigoriu, Preprints IUPAC Macro Florence, *3*, 156 (1980).
169. H. F. Mark, N. G. Gaylord, ed., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, Interscience-Wiley, New York, 1971, p. 445.
170. A. Petruş, Studii Cercet. Chim., *15*, 545 (1967).
171. J. R. Pyne, Rev. Gen. Caoutch, Plast., *43*, 1479 (1966).
172. S. L. Axelrood, C. Hamilton, K. C. Frisch, Ind. Eng. Chem., *54*, 889 (1961).
173. K. Pigot, W. Archer, C. Gable, S. Steingiser, Mod. Plastics, *40*, 117 (1962).
174. C. Schollenberger, H. Scott, G. Moore, Rubber World, *137*, 549 (1958).
175. C. Schollenberger, L. Pappas, J. Park, V. Vickroy, Rubber World, *142*, 81 (1960).
176. C. Waugaman, Mod. Plastics, *39*, 146 (1961).
177. P. Wright, Rubber Plastics Age, *47*, 1077 (1966).
178. M. Buist, Chem. Ind., *53*, 1544 (1960).
179. C. I. Simionescu, V. Gorduza, *Polimeri biocompatibili şi biologic activi*, Ed. Academici R.S.R., Bucureşti, 1980, p. 343.
180. T. E. Lipatova, S. M. Loss, V. N. Pankova, Vysokomol. Soedin., *15B*, 351 (1973).
181. T. E. Lipatova, O. E. Novikova, G. A. Pşakadze, T. I. Novikova, Polim. Med. (Polonia), *4*, 313 (1974).
182. T. L. Tereşcenko, G. A. Pşakadze, I. P. Iatşenko, A. K. Kolomiutsev, T. E. Lipatova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *B*1, 65 (1976).
183. B. Masař, P. Čefelin, T. E. Lipatova, L. A. Bakalo, G. G. Lugovskaia, J. Polymer Sci., Polymer Symposium, *66*, 259 (1979).
184. C. H. Bamford, I. P. Middleton, Abstracts IUPAC Macro'83 Bucureşti, VI—41, 146 (1983).
185. D. J. Lyman, L. C. Metcalf, D. Albo, Jr., D. F. Richards, J. Lamb, Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs, *20*, 474 (1974).
186. D. J. Lyman, Pure Appl. Chem. *50*, 427 (1978).
187. D. J. Lyman, K. B. Seifert, H. Knowlton, D. Albo, Jr., Polymer Sci. Technol., *14*, 163 (1980).
188. P. W. Heyman, C. S. Cho, J. C. McRea, D. B. Olsen, S. W. Kim, J. Biomed. Mater. Res., *19*, 419 (1985).
189. W. L. Hergenrother, R. J. Ambrose, J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed., *10*, 679 (1972).
190. R. J. Ambrose, W. L. Hergenrother, J. Polymer Sci. Polymer Symposium, *60*, 15 (1977).
191. W. L. Hergenrother, R. J. Ambrose, J. Polymer Sci., *A—1*, 2613 (1974).
192. R. J. Ambrose, J. Appl. Polymer Sci., *15*, 1297 (1971).
193. Y. Shimura, J. Polymer Sci. C, *23*, 803 (1968).
194. H. G. Elias, *Macromolecules, Synthesis and Materials*, John Wiley, New York, 1977, Cap. 28.
195. D. D. Perry, W. Rowe, D. S. Davis, ACS Organic Coatings Prepr., *35*, 222, (1975).
196. D. S. Huh, S. L. Cooper, Polymer Eng. Sci., *11*, 369 (1971).
197. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., *B*(9), 689 (1971).
198. M. R. Thomas, ACS Organic Coatings Prepr., *46*, 506 (1982).
199. M. Koshiba, K. K. S. Hwang, S. K. Foley, D. J. Yarusso, S. L. Cooper, J. Material Sci., *17*, 1447 (1982).
200. W. Oraby, W. K. Walsh, J. Appl. Polymer Sci., *23*, 3227 (1979).
201. Idem, ibid., *23*, 3243 (1979).
202. D. A. Bolon, G. M. Lucas, K. K. Webb, J. Appl. Polymer Sci., *25*, 543 (1980).
203. E. G. Joseph, G. L. Wilkes, K. Park, ACS Polymer Preprints, *20* (2), 520 (1979).

204. Y. Suzuki, T. Fujimoto, S. Tsunoda, K. Shibayama, J. Macromol. Sci.-Phys., *B* 17. 787 (980).
205. C. J. Schmidle, J. Coatings Fabrics, *8*, 10 (1978).
206. T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, S. Y. Tsay, S. B. Lin, S. L. Cooper, ACS Polymer Prepr., *25* (1), 125 (1984).
207. T. Higuchi, Photopolymers, T. Tsunoda ed., CMC, Tokyo, 1977, p. 137 ; cf. lit. 206.
208. J. E. Wilson, R. H. Flower, Science, *128*, 1343 (1958).
209. J. E. Wilson, H. M. Traux, M. A. Dunn, J. Appl. Polymer Sci., *3*, 343 (1960) ; J. E. Wilson, Mod. Plast., *36*(9), 151 (1959).
210. K. C. Frisch, E. J. Robertson, Mod. Plast., *40*(2), 165 (1962).
211. A. Höchtlen, Kunstoffe, *42*, 303 (1952).
212. H. L. Heiss, J. H. Saunders, M. R. Morris, B. R. Davis, E. E. Hardy, Ind. Eng. Chem., *46*, 1498 (1954).
213. H. L. Heiss, Canad. Patent, 626.656 (1961).
214. J. H. Saunders, H. L. Heiss, Canad. Patent 626.655 (1961).
215. G. Windemuth, H. Schnell, O. Bayer, Patent S.U.A. 2.948.691 (1960).
216. F. B. Hill, Jr., Patent S.U.A. 2.726.219 (1955).
217. C. C. Price, Patent S.U.A. 2.866.774 (1958).
218. A. Farkas, Ind. Eng. Chem., *51*, 1299 (1959).
219. F. Hostettler, E. F. Cox, Ind. Eng. Chem., *52*, 609 (1960).
220. Valentina Ţăranu, Brevet R.S.R. 60.422 (1975).
221. L. M. Zwolinski, J. W. Frink, J. Cell. Plast., *8*(1), 20 (1972).
222. H. W. Wolfe. — Ibid., *9*(3), 134 (1973).
223. W. Patten, D. C. Priest, Ib'd., *8*(3), 134 (1972).
224. E. M. Maxey, Ibid., *8*(1), 35 (1972).
225. D. G. Powell, J. E. Puig, B. G. Van Leuwen, Ibid., *8*(2), 90 (1972).
226. F. Stoenescu, M. Ionescu, V. Dumitru, I. Mihalache, Materiale Plastice, *16*, 4(1979).
227. F. Stoenescu, M. Ionescu, V. Dumitru, I. Mihalache, Materiale Plastice, *18*, 155 (1981).
228. F. Stoenescu şi col., Brevet R.S.R. 82.855 (1981) ; Ibid. 83.584 (1981), 85.851 (1981), 85.853 (1981).
229. F. Stoenescu, M. Ionescu, V. Dumitru, I. Mihalache, N. Marcu, A. Tîrnăveanu, M. Mihăescu, Brevet R.S.R. 83.973 (1981).
230. P. Stamberger, Patent S.U.A. 3.304.273 (1967).
231. W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, L. W. Platt, P. Stamberger, J. Cell. Plast., *7*, 91 (1971).
232. F. E. Critchfield, J. V. Koleski, D. C. Priest, Rubber Chem. Technol., *45*(5), 1467 (1972).
233. J. W. Arnold, Lucrarea prezentată la SPI Technical Conference, San Francisco, Oct. 1977 (Proceedings) ; cf. lit. 39.
234. M. W. Liedtke. — Ibid. ; cf. lit. 39.
235. C. B. Frost, Patent S.U.A. 3.072.582 (1963).
236. J. C. Rill, K. K. Kesling, Patent S.U.A. 2.962.183 (1960).
237. Product Catalog, Carwin Chemical Co. (Upjohn Co., Kalamozoo, Mich., S.U.A), (1957).
238. C. S. Schollenberger, *Polyurethane and Isocyanate Based Adhesives*, in *Handbook of Adhesives*, 3rd ed., Irvin Skeist editor, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1977, p. 446.
239. L. T. Eby, H. P. Brown, *Treatise on Adhesion and Adhesives*, R. L. Patrick editor, Marcel Dekker, New York, 1969 Cap. 3.
240. Estane Polyurethane Materials Service Bull., Desmodur R (Order No. KA 4.217 S.U.A., Ed. 1/2/69) ; cf. lit. 234.
241. W. Keberle, H. Striegler, K. A. Weber, Patent S.U.A. 3.684.639 (1972).
242. H. Goto, Patent S.U.A. 3.686.146 (1972).
243. J. F. Anderson, L. F. Fiedler, Patent S.U.A. 2.801.648 (1957).
244. T. Uchigaki, K. Omori, M. Okamura, Patent S.U.A 3.931.077 (1976).
245. E. F. Kutch, E. M. Meyrs, M. M. Sitter, Patent S.U A. 3 991 025 (1976)
246. D. L. Bateman, Chemical Technology Review No. 109, 3rd ed , Noyes Data Co , Park Ridge, New Jersey, S U A., 1978.
247. Ashland Chemical Co., Ashland Aminimides for Tire Cord Dips, Technical Bull., 1238, 1972 ; cf. lit. 234.
248. J. Blackwell , K. H. Gardner, Polymer, *20*, 13 (1979).
249. J. Blackwell, M. Ross, J. Polym. Sci. Polym. Lett., Ed., *17*, 447 (1979).
250. J. Blackwell, M. R. Nagarajan, Polymer, *22*, 202 (1981).
251. J. Blackwell, M. R. Nagarajan, T. Hoitink, Polymer, *22*, 1534 (1981).
252. Ibid., *23*, 950 (1982).
253. J. Blackwell, J. R. Anag, M. R. Nagarajan, L. Born, H. Hespe, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., *22*, 1247 (1984).
254. T. L. Davies, F. E. Ebersole, J. Amer. Chem. Soc., *56*, 885 (1934).
255. C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, Helv. Chim. Acta, *21*, 1127 (1938).
256. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, Chem. Revs., *57*, 47 (1957).

257. R. L. Craven, Lucrare prezentată la ACS Meeting, Atlantic City, Sept. 1956 ; cf. ref. 179 179 din lit. cit. 78.
258. S. Ozaki, T. Hoshino, Nippon Kagaku Zasshi, *80*, 664 (1959) ; *C.A.*, *55*, 4398a (1961).
259. J. W. Baker, D. N. Bailey, J. Chem. Soc., 4649 (1959).
260. *Ibid.*, 4652 (1959).
261. *Ibid.*, 4663 (1959).
262. K. Sauer, M. H. Kasparian, J. Org. Chem., *26*, 3498 (1961).
263. S. L. Axelrood, C. W. Hamilton, K. C. Frisch, Lucrare prezentată la ACS Meeting, Apr. 1961 ; cf. ref. 184 din lit. cit. 78.
264. C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad, F. Litman, Helv. Chim. Acta, *21*, 1100 (1938).
265. M. Morton, M. A. Diesz, M. Ohta, *Degradation Studies on Condensation Polymers*, US Dept. of Commerce Report PB 131795 (1957).
266. G. Shkapenko, G. J. Gmitter, E. E. Gruber, Ind. Eng. Chem., *52*, 605 (1960).
267. B. G Alzner, K. C. Frisch, Ind. Eng. Chem., *51*, 715 (1959).
268. H. W. Wolfe, Jr., Foam Bulletin E. I. DuPont de Nemour and Co. on catalyst activity in one shot urethane foam, Mar. 1960 ; cf. lit. cit. 78 ref. 147.
269. W. E. Hanford, D. F. Holmes, Patent S.U.A. 2.284.896 (1939).
270. M. Katz, Patent S.U.A. 2.888.438 (1957).
271. K. Saotome, H. Komoto, J. Polymer Sci., *A—1*, *5*, 119 (1967).
272. L. Stoicescu-Crivetz, M. Brumă, Rev. Roum. Chim., *13*, 1069 (1968).
273. L. V. Stepanenko, V. N. Stopenko, Z. N. Pazenko, Khim. Polim., *5*, 32 (1968) : *C.A.*, *70*, 4696 (1969).
274. N. Yoda, Patent Japonia 13.076 (1968) ; *C.A.*, *70*, 29.602 (1969).
275. W. R. Sorensen, J. Org. Chem., *24*, 978 (1959).
276. W. Lehman, H. Rinke, Patent S.U.A. 2.852.494 (1958).
277. W. Lehman, H. Rinke, DRP Patent (German) 838.217 (1949) ; *C. A.*, *48*, 13276 (1954).
278. W. Lehman, H. Rinke, Patent S.U.A. 2.855.384 (1958).
279. P. W. Morgan, *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*, Interscience, New York, 1964, p. 217.
280. N. I. Scripcenco, O. I. Fedotova, I. P. Losev, Tr. Mosc. Khim. Tekhnol. Inst., *42*, 126 (1963) ; *C. A.*, *62*, 7603 (1965).
281. O. I. Fedotova, I. Selleshi, I. P. Losev., *Ibid.*, *42*, 120 (1963) ; *C. A.*, *64*, 9544 (1966).
282. O. I. Fedotova, A. G. Grozdov, I. A. Rusinovskaia, Vysokomol. Soedin., *7* (12), 2028 (1965).
283. O. I. Fedotova, A. G. Grozdov, G. S. Kolesnikov, Vysokomol. Soedin., *9*(6), 459 (1967).
284. H. S. Kolesnikov, O. I. Fedotova, T. Z. Tin, Polymer Sci. U.S.S.R., *10*, 3129 (1968).
285. F. D. Hartley, M. M. Cross, F. W. Lord, In *"Advances in Polyurethane Technology"*, J. M. Buist și H. Gudgeon ed., Elsevier, Essex, 1968, pp. 127—140.
286. I. V. Alexandrova, T. A. Lakosina, Plast. Massy, *7*, 15 (1965).
287. I. V. Alexandrova, I. V. Șarikov, O. G. Tarakanov, Polymer Sci. U.S.S.R., *11*, 2786 (1970).
288. S. R. Sandler, J. Appl. Polymer Sci., *11*, 811 (1967).
289. H. Matsuda, J. Polymer Sci., *A—1*, 455 (1974).
290. *Ibid.*, *A—1*, 469 (1974).
291. *Ibid.*, *A—1*, 2419 (1974).
292. G. Caraculacu, A. Caraculacu, E. Scorțanu, M. Brumă, G. Mandric, *Angew. Makromol. Chem.*, *116*, 1 (1983).
293. D.J. Lyman, C. Kwan-Gett, H. J. Zwart, A. Bland, N. Eastwood, J. Kawai, W. J. Kolff, *Trans. Amer. Soc. Artif. Intern. Organs*, *17*, 456 (1971).
294. R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, Macromolecules, *3*, 579 (1970).
295. M. M. Coleman, P. C. Painter, *Fourier Transform Infrared Spectra of Macromolecules*. In *"Applications of Polymer Spectroscopy"*, E. G. Brame, Jr., ed., Academic Press, New York, 1978, pp. 135—169.
296. D. T. Clark, *Application of ESCA to Structure and Bonding in Polymers*. In *"Characterization of Metal and Polymer Surfaces"*, L. H. Lee, ed., Academic Press, New York 1977; pp. 5—52.
297. B. Jansen, G. E. Ellinghorst, J. Polymer Sci. Polymer Symposium, *66*, 465 (1979).
298. F. Kurzer, J. R. Powell, Organic Syntheses. Coll. Vol. IV, John Wiley, New York, 1963, p. 213.
299. S. C. Lin, Lucrarea prezentată la AICHE Meeting Nov. 1983 Washington DC ; cf. lit. 302.
300. S. C. Lin, Patent S.U.A. 4.379.728 (1983).
301. C. D. Nenițescu, *Chimie Organică*, Vol. I, E.D.P., București, 1974, p. 868.
302. S. C. Lin, *ACS Polymer Preprints*, *25*(1), 112 (1984).
303. E. H. Costsiff, H. B. Dee, J. F. Diprima, R. Seltzer, ACS Polymer Preprints, *22*(2), 111 (1981).

304. T. W. Campbell, V. S. Foldi, R. G. Parrish, J. Appl. Polymer Sci., *2*, 81 (1959); *C. A.*, *54*, 6186 (1960).
305. T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. Farago, J. Appl. Polymer Sci., *2*(5), 155 (1959); *C. A.*, *54*, 11541d (1960).
306. J. Farago, Patent S.U.A. 2.980.651 (1961).
307. H. Takahashi, M. Hasegawa, A. Okada, J. Polymer Sci. C, *23*, 671 (1968).
308. H. Takahashi, S. Suzuki, M. Hasegawa, Patent Japonia 30.166 (1970); *C. A.*, *72*, 112.324 (1970).
309. G. P. Speranza, W. J. Peppel, J. Org. Chem., *23*, 1922 (1958).
310. S. Sandler, F. Berg, G. Kitazawa, J. Appl. Polymer Sci., *9*, 1994 (1965).
311. S. Sandler, J. Polymer Sci., *A—1*(5), 1481 (1967).
312. Y. Iwakura, S. Izawa, F. Hayano, J. Polymer Sci., *A—1*(4) 751 (1966).
313. Y. Iwakura, A. Nabeya, F. Hayano, K. Kurita, J. Polymer Sci., *A—1*(5), 1865 (1967).
314. J. E. Herweh, W. Y. Whitmore, J. Polymer Sci., *A—1*(8), 2759 (1970).
315. T. Narahara, K. Sugawara, Y. Karasawa, H. Yokone, J. Mukai, T. Muroi, Patent German 2.359.386 (1974); *C.A.*, *81*, 136.965 (1974).
316. E. Deyer, D. W. Osborne, J. Polymer Sci., *47*, 361 (1960).
317. A. Würtz, *C. R.*, *25*, 368 (1848).
318. V. E. Shashoua, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 3156 (1959).
319. J. Burkus. Patent S.U.A. 2.979.485 (1961).
320. Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, J. Polymer Sci., *A—1*(6), 793 (1968).
321. *Ibid.*, *6*, 1087 (1968).
322. Ibid., *6*, 2611 (1968).
323. C. A. Dickson, W. P. TerHorst, Patent S.U.A., 3.396.160 (1968).
324. I. Ugi, W. Neuman, Patent R.F.G. 1.174.790 (1964); *C.A.*, *62*, 1810 (1965).
325. G. Natta, J. DiPietro, M. Cambini, Makromol. Chem., *56*, 200 (1962).
326. S. Dabi, A. Zilkha, Eur. Polym. J., *18*, 549 (1982).
327. H. Sobue, J. Polymer Sci. C, *4*, 943 (1963).
328. M. Goodman, S. C. Chen, Macromolecules, *3*, 398 (1970).
329. *Ibid.*, *4*, 625 (1971).
330. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 816 (1960).
331. A. J. Bur., L. J. Fetters, Chem. Reviews, *76*, 727 (1976).
332. A. M. Levine, M. Kaplan, J. Fech, Jr., J. Polymer Sci., *A—1*, *13*, 1363 (1975).
333. Y. Iwakura, K. Uno, K. Ichikawa, J. Polymer Sci., *A—1*(2), 3387 (1964).
334. A. A. R. Sayigh, *Advances in Urethane Science and Technology*, vol. III, Technomic, Westport, Connecticut, 1974, pp. 141—164.
335. K. C. Frisch, J. E. Cresta, *International Progress in Urethanes*, Vol. I, Technomic, Westport, Connecticut, 1974, pp. 191—232.
336. B. D. Beitchman, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., *5*, 35 (1966).
337. J. E. Cresta, C. S. Shen, K. C. Frisch, Makromol. Chem., *178*, 2495 (1977).
338. J. E. Cresta, I. S. Lin, K. H. Hsieh, K. C. Frisch, ACS Div. Org. coat. Plast. Chem. Prep., *40*, 911 (1979).
339. J. E. Cresta, R. J. Chang, S. Kathiriya, K. C. Frisch, Makromol. Chem., *180*, 1081 (1979).
340. I. Bechara, Patent S.U.A. 3.892.687 (1975).
341. *Ibid.*, 3.933.652 (1976).
342. *Ibid.*, 4.040.992 (1977).
343. *Ibid.*, 4.116.879 (1978).
344. L. Nicholas, G. R. Gmitter, J. Cell. Plast., *1*, 85 (1965).
345. D. L. Bernard, J. K. Bakus, W. C. Darr, Patent S.U.A. 3.644.232 (1972).
346. K. Ashida, T. Yagi, Brit. Patent 1.155.768 (1969).
347. G. W. Ball, G. A. Haggis, R. Hud, J. F. Wood, J. Cell Plast., *4*, 248 (1968).
348. E. K. Moss, D. L. Skinner, J. Cell. Plast., *12*(6), 332 (1976).
349. *Ibid.*, *13*(4), 276 (1977).
350. *Ibid.*, *13*(6), 399 (1977).
351. *Ibid.*, *14*(3), 143 (1978).
352. E. F. Hayash, Jr., H. E. Reymore, Jr., A. A. R. Sayigh, Can. Patent 833.619 (1963).
353. K. Ashida, K. C. Frisch, J. Cell. Plast., *8*, 160 (1972).
354. *Ibid.*, *8*, 194 (1972).
355. R. L. Grieve, Belg. Patent, 745.003 (1969).
356. D. L. Bernard, A. J. Doheny, Belg. Patent, 723.151 (1967).
357. P. T. Kan, Patent S.U.A. 3.645.923 (1972).
358. R. C. Schulz, H. Hartman, Makromol. Chem., *55*, 227 (1962).
359. R. C. Schulz, R. Stenner, Makromol. Chem., *72*, 202 (1964).
360. C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal, J. Polymer Sci. B *2*, 627 (1964).
361. L. J. Guibault, M. Murano, H. J. Harwood, J. Macromol. Sci. Chem., *A—7*, 1065 (1973).
362. G. O. Schultz, H. J. Harwood, J. Polymer Sci., *A—1* (12), 1451 (1974).

363. W. L. Miller, W. B. Black, ACS Polymer Preprints, *3*(2), 345 (1962).
364. C. King, J. Amer. Chem. Soc., *86*, 437 (1963).
365. E. G. Beaman, Patent S.U.A. 3.048.566 (1962).
366. G. C. Carfield, A. Crawshau, Chem. Commun., 85 (1966).
367. H. Ulrich, J. Polymer Sci. D, Macromol. Reviews, *11*, 93 (1976).
368. Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, J. Polymer Sci., *A—1*(6), 1087 (1968).
369. L. J. Fetters, H. Yu, Macromolecules, *4*, 385 (1971).
370. P. L. Pickard, G. W. Polly, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 5169 (1954).
371. E. Lieber, D. Levering, L. Patterson, Anal. Chem., *23*, 1594 (1951).
372. R. C. Fuson, W. D. Emmons, J. P. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 5321 (1953).
373. J. Furukawa, S. Yamashita, M. Maruhashi, K. Harada, Makromol. Chem., *85*, 80 (1965).
374. J. Furukawa, S. Yamashita, K. Harada, H. Satani, Kogyo Kagaku Zasshi, *70*, 1013 (1967); *C. A.*, *68*, 96183q (1968).
375. K. Harada, A. Deguchi, J. Furukawa, S. Yamashita, Makromol. Chem., *132*, 281 (1970).
376. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., *A—3*, 933 (1965).
377. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., *51*, 406 (1966).
378. U. Shmuell, W. Traub, K. Rosenbeck, J. Polymer Sci., *A—2*(7), 515 (1969).
379. T. C. Troxell, H. A. Scheraga, Macromolecules, *4*, 528 (1971).
380. H. A. Scheraga, Adv. Phys. Org. Chem., *6*, 103 (1968); H. A. Scheraga, Chem. Reviews, *71*, 195 (1971).
381. H. K. Hall, Jr., P. Ykman, J. Polymer Sci., Macromolecular Reviews, *11*, 1 (1976).
382. M. D. Harmony, K. W. Cox, J. Amer. Chem. Soc., *88*, 5049 (1966).
383. K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, J. Chem. Phys., *50*, 1976 (1969).
384. J. M. Shulman, G. J. Fisanick, J. Amer. Chem. Soc., *92*, 6653 (1970).
385. O. Martensson, Acta Chem. Scand., *25*, 3196 (1971).
386. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
387. H. K. Hall, J. H. Baldt, J. Amer. Chem. Soc., *93*, 140 (1971).
388. C. T. Mortimer, *Reaction Heats and Bond Strength*, Pergamon Press, New York, 1962 (cf. lit. cit. 381).
389. J. P. Kennedy, J. Macromol. Sci. Chem., *A (6)*, 949 (1972).
390. J. P. Kennedy, *Cationic Polymerization of Olefins; A Critical Inventory*, J. Wiley & Sons, New York, 1975.
391. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 808 (1972).
392. C. F. H. Tipper, D. A. Walker, J. Chem. Soc., 1352 (1959).
393. C. P. Pinazzi, J. Brossas, J. C. Brosse, A. Pleurdeau, Makromol. Chem., *144*, 155 (1971).
394. H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 2315 (1953).
395. W. Naegele, H. Haubenstock, Tetrahedron Letters, *48*, 4283 (1965).
396. A. D. Ketley, Polymer Eng. Sci., *6*, 1 (1966).
397. A. D. Ketley, J. Polymer Sci. Polymer Lett., *1*, 313 (1963).
398. S. Aoki, Y. Harita, T. Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, *39*, 889 (1966).
399. S. Murahashi, S. Nozakura, Y. Kotake, Kobunshi Kagaku, *22*, 652 (1965).
400. C. P. Pinazzi, J. C. Brosse, A. Pleurdeau, J. Brossas, ACS Polymer Preprints, *13*, 445 (1972).
401. C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau, J. C. Brosse, Preprints IUPAC Macro '69, Budapest, *2*, 273 (1969).
402. C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau, J. C. Brosse, Makromol. Chem., *142*, 259 (1971).
403. C. P. Pinazzi, J. Brossas, J. C. Brosse, F. Clouet, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, *272*, 2131 (1971).
404. C. P. Pinazzi, J. C. Brosse, J. Brossas, A. Pleurdeau, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, *274*, 140 (1972).
405. C. P. Pinazzi, J. C. Brosse, A. Pleurdeau, J. Brossas, G. Legeay, J. Cattiaux, Adv. Polymer Sci., *10*, 141 (1974).
406. C. P. Pinazzi, J. C. Brosse, A. Pleurdeau, Makromol. Chem., *142*, 273 (1971).
407. A. D. Ketley, R. J. Ehring, J. Polymer Sci., *A (2)*, 4461 (1964).
408. J. B. Sieja, J. Amer. Chem. Soc., *93*, 130 (1971).
409. D. M. Gale, S. C. Cherkofsky, J. Org. Chem., *38*, 475 (1973).
410. H. K. Hall, Y. Okamoto, J. Polymer Sci., Poymer Chem. Ed., *12*, 1443 (1974).
411. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, Makromol. Chem., *69*, 163 (1963).
412. P. G. Grassman, G. R. Meyer, F. J. Williams, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 7741 (1972).
413. L. A. Paquette, Acc. Chem. Res., *4*, 280 (1971).
414. K. B. Wiberg, W. J. Bartley, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 6375 (1960).
415. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, J. Catal., *7*, 269 (1967).
416. V. Drăguțan, A. T. Balaban, M. Dimonie, *Metateza Olefinelor și Polimerizarea prin Deschidere de Inel a Cicloolefinelor*, Ed. Academiei, București 1981.
417. N. Calderon, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., *C (7)*, 105 (1972).

418. H. J. Alkema, R. Van Helden, Great Britain Patent, 1.118.517, Shell Oil Company (1967).
419. K. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, Adv. Chem. Ser., *91*, 399 (1969).
420. V. Drăguțan, A. T. Balaban, M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerization of Cycloolefins*, J. Wiley and Ed. Acad., New York and Bucharest, 1985.
421. M. Dimonie, A. Cornilescu, M. Chipară, M. Gheorghiu, V. Drăguțan, E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca, C. Beloiu, C. Oprescu, G. Hubcă J. Macromol. Sci. *A—22*, 849 (1985).
422. C. Oprescu (cond. șt. M. Dimonie), *Teză de doctorat*, Institutul Politehnic București, 1986.
423. T. J. Katz, Adv. Organometal. Chem., *16*, 283 (1977).
424. K. J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press, New York, 1983, Cap. 11.
425. P. A. Paton, T. J. McCarthy, ACS Polym. Preprints, *26 (1)*, 66 (1985).
426. C. A. Toledano, H. Rudler. J. C. Daron, Y. Jeannin, Chem. Commun., *574* (1984).
427. C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daron, Y. Jeannin, Chem. Commun., 576 (1984).
428. E. A. Ofstead, N. Calderon, Makromol. Chem., *154*, 21 (1972).
429. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Pori, Makromol. Chem., *56*, 224 (1962).
430. J. Boor, E. A. Youngman, M. Dimbat, Makromol. Chem., *90*, 26 (1966).
431. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chem., *76*, 765 (1964).
432. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. S. Patent 3.549.607, Montecatini Edison S. p.A. (1970).
433. G. Natta, G. Dall'Asta, I. Bassi, G. Carella, Makromol. Chem., *91*, 87 (1966).
434. J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979, Cap. 19.
435. P. A. Patton, T. J. McCharty, *ACS Polymer Preprints, 26 (1)*, 160 (1985).
436. G. Dall'Asta, R. Manetti, Eur. Polymer J., *4*, 145 (1968).
437. T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *78*, 231 (1964).
438. T. Tsujino, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *85*, 71 (1965).
439. A. W. Anderson, N. G. Merckling, U. S. Patent 2.721.189, E. I. Du Pont de Nemours & Co., (1955).
440. I. M. Robinson, W. L. Truett, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 2337 (1960).
441. E. Hoffman, Chem. Ztg., *57*, 5 (1933); cf. lit. cit. 390.
442. E. Ionescu. D.S. Vasilescu, S. Oprea, N. Gabianu, V. Kucinski, B. Mărculescu, Mater. Plast. (Buc.), *22*, 41 (1985); E. Ionescu, D. S. Vasilescu, S. Matache, N. Cobianu, S. Oprea, G. Măciucă, B. Mărculescu, *Ibid.*, *22*, 84 (1985).
443. Ref. 25 din lit. cit. 417.
444. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. Polymer Sci., *A—1*, 2209 (1967).
445. J. Furukawa, Y. Mizoe, J. Polymer Sci., *B (11)*, 263 (1973).
446. H. Lammens, G. Sartori, J. Siffert, N. Sprecher, J. Polymer Sci., *B (9)*, 341 (1971).
447. B. Reichel, C. S. Marvel, R. Z. Greely, J. Polymer Sci., *A—1*, 2835 (1963).
448. A. Valvassori, P. Sartori, V. Turba, M. P. Lachi, J. Polymer Sci., *C—16*, 23 (1967).
449. J. P. Kennedy, J. A. Hinlicky, Polymer, *6*, 133 (1965).
450. M. B. Roller, J. K. Gillham, J. P. Kennedy, J. Appl. Polymer Sci., *17*, 2223 (1973).
451. P. Sartori, A. Valvassori, S. Faina, Atti Accad. Naz. Lincei, cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend., [8], *34*, 565 (1963).
452. G. Dall'Asta *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman, Ed., Wiley Interscience, New York, 1977.
453. B. D. Babițkii, V. A. Kormer, *Polialkenameri*, în *"Sinteticeskii Kauciuk"*, I. V. Garmonov Ed., Leningrad "Himia", Leningrad, 1983, pp. 259—268.
454. F. Haas, D, Theisen, Kautch. Gummi. Kunstst., *23*, 502 (1970).
455. G. Dall'Asta, G. Motroni, Angew. Makromol. Chem., *16/17*, 51 (1971).
456. G. Dall'Asta, Rubb. Rev., *4*, 511 (1974).
457. N. S. Enikolopian, J. Macromol. Sci.-Chem., *A—6*, 1053 (1972).
458. O. Vogl, *Kinetics of Aldehyde Polymerization*, în : *Chemical Kinetics*, vol. 15, ed. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 331.
459. J. Berzelius, Jahresber., *12*, 63 (1833).
460. J. Liebeg, Ann., *1*, 194, 209 (1832).
461. A. M. Butlerov, Ann., *111*, 242 (1859).
462. H. G. Elias, *Macromolecules. Synthesis and Materials*, vol. 2, J. Wiley and Sons, London, 1977, p. 934.
463. W. Kern, Chem. Ztg. Chem. App., *88*, 623 (1964).
464. A. Kilnzel, A. Gieffer, W. Kern, Makromol. Chem., *96*, 17 (1966).
465. N. S. Enikolopian, J. Polymer Sci., *58*, 1301 (1961).
466. Z. Machacek, J. Mejzlik, J. Pac, J. Polymer Sci., *52*, 309 (1961).
467. Z. Machacek, J. Mejzlik, J. Pac, Vysokomol. Soedin., *3*, 1421 (1961).
468. J. Mejzlik, J. Mencikova, Z. Machacek, Vysokomol. Soedin., *4*, 769 (1962).
469. Ibid., *4*, 776 (1962).

470. Z. Machacek, J. Mencikova, Chem. Prum (Czech.), *13*(38), 433 (1963).
471. Z. Machacek, E. Foniokova, Chem. Prum. (Czech.), *14*(39), 75 (1964).
472. Ibid., *14*(39), 252 (1964).
473. K. Vesely, J. Mezjlik, Vysokomol. Soedin., *5*, 1425 (1963).
474. K. Vesely, Pure Appl. Chem,, *4*, 407 (1962).
475. M. F. Proşliakova, F. F. Sanaia, N. S. Enikolopian, Vysokomol. Soedin., *5*, 1632 (1962).
476. W. J. Irzack, L. M. Romanov, N. S. Enikolopian, Vysokomol Soedin., *5*, 1638 (1962).
477. L. P. Bobkova, V. S. Korşakov, L. M. Romanov, N. S. Enikolopian, Vysokomol. Soedin., *5*, 1653 (1962).
478. British Patent 796.862 (1958).
479. H. Yokota, M. Kondo, T. Kagyia, K. Fukui, J. Polymer Sci., *A — 1*(5), 3129 (1967).
480. N. S. Enikolopian, W. J. Irzack, B. A. Rosenberg, Usp. Him., *35*, 714 (1966).
481. W. Kern, E. Eberius, V. Jaacks, Makromol. Chem., *141*, 63 (1971).
482. V. Jaacks, K. Boehlke, E. Eberius, Makromol. Chem., *118*, 354 (1968).
483. K. Boehlke, V. Jaacks, Makromol. Chem., *142*, 189 (1971).
484. N. Brown, ACS Polymer Preprints, *7*(1), 199 (1966).
485. N. Brown, J. Macromol. Sci.-Chem., *1*, 209 (1967).
486. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 53rd Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972/73, p. E—44.
487. W. Fukuda, H. Kakiuchi, J. Chem-Soc., Japan Ind. Chem., Sect., *65*, 2054 (1962).
488. Y. Yamaguchi, T. Kawasake, H. Matsuda, Makromol. Chem., *112*, 40 (1968).
489. P. E. M. Allen, P. H. Plesch, în : *The Chemistry of Cationic Polymerization*, P. H. Plesch (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 113.
490. H. Yamaoka, K. Hayashi, S. Okamura, Makromol. Chem., *76*, 196 (1964).
491. T. Kagyia, M. Izu, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan., *40*, 1045 (1967).
492. Ibid., *40*, 1049 (1967).
493. T. Tsuda, J. Polymer Sci., *49*, 369 (1961).
494. C. D. Nenițescu, *Chimia Organică*, vol. I, E.D.P., București, 1974, p. 704— 709.
495. M. Trautz, E. Ufer, J. Prakt. Chem., *113*, 105 (1926).
496. T. R. Bates, R. Spence, J. Amer. Chem. Soc., *53*, 1689 (1931).
497. R. Spence, J. Chem. Soc., 1193 (1933).
498. T. E. Carrothers, R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc., *32*, 195 (1963).
499. J. C. Bevington, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), *A 205*, 516 (1951).
500. R. Sauterly, Ann. Chim. (Paris), *12*(7), 5 (1952).
501. S. Toby, E. R. Rutz, J. Polymer Sci., *60*, 541 (1962).
502. J. G. Boyles, S. Toby, J. Polymer Sci., *B(4)*, 411 (1966).
503. *Ibid.*, *A — 1* (5), 1705, (1967).
504. Ref. 458, p. 363.
505. R. N. MacDonald, U. S. Patent 2.768.944, to E. I. duPont de Nemours (1956).
506. C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. O. Punderson, J. Appl. Polymer Sci., *1*, 158 (1959).
507. S. Ishida, J. Appl. Polymer Sci., *26*, 2743 (1981).
508. H. Staudinger, *Die Hoch Organischen Verbindungen*, Springer, Berlin, 1932. New Edition, Springer Berlin, 1960. Tras. Faraday Soc., 32, 249 (1936).
509. J. F. Walker, *Formaldehyde*, 3rd edn., Reinhold, London, 1964.
510. J. Furukawa, T. Saegusa, *Polymerization of Aldehydes and Oxides*. Wiley-Interscience, New York, 1963.
511. J. C. Bevington, în : N. G. Gaylord (Ed.), *Polyethers, I. High Polymers*, vol. XIII, Wiley-Interscience, New York, 1963.
512. O. Vogl, *Polyaldehydes*, M. Dekker, New York, 1967.
513. A. Iliceto, Gazz. Chim. Ital., *81*, 786 (1951).
514. *Ibid.*, *81*, 915 (1951).
515. A. Iliceto, S. Brezzi, Chim. Ind. (Milan), *33*, 212 (1951).
516. L. Mortillaro, G. Galiazza, S. Brezi, Gazz. Chim. Ital., *94*, 109 (1 964).
517. *Ibid.*, *Chim. Ind.* (Milan), *46*, 39 (1964).
518. *Ibid.*, *46*, 144 (1964).
519. L. Mortillaro, G. Galliazo, Chim. Ind. (Milan), *46*, 1143 (1964).
520. L. Mortillaro, G. Galliazo, Chim. Ind. (Milan), 46, 1148 (1964).
521. O. Vogl, în : *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, J. P. Kennedy and E. Tornquist (Ed.), Wiley-Interscience, New York, 1968.
522. P. Kubisa, I. Negulescu, K. Hatada, D. Lipp, J. Starr, B. Yamada, O. Vogl, Pure Appl. Chem., *48*, 3 (1976).
523. O. Vogl, J. Polymer Sci., *46*, 261 (1960).
524. G. Natta, S. M. Mazzanti, P. Corradini, J. W. Bassi, Makromol. Chem., *37*, 156 (1960).
525. J. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, A. Kawasaki, H. Imai, Y. Fujii, Makromol. Chem., *37*, 149 (1960).

526. G. Natta, P. Corradini, J. W. Bassi, J. Polymer Sci., *51*, 505 (1961).
527. G. Natta, P. Corradini, J. W. Bassi, Atti Acad. Naz. Lincei Rend. Classe Sci., Fiz. Mat. Nat., *28*, 284 (1960).
528. O. F. Solomon, *Chimia Polimerilor Sintetici*, E.T., Bucureşti, 1967, p. 389—419.
529. M. W. Travers, Trans. Faraday Soc., *32*, 246 (1936).
530. M. Letort, Compt. Rend., *202*, 767 (1936).
531. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, A. Kawasaki, T. Tatanol, Makromol. Chem., *33*, 32 (1959).
532. J. Furukawa, Polymer, *3*, 487 (1962).
533. O. Vogl, M. W. D. Bryant, J. Polymer Sci., *A—2*, 4633 (1964).
534. T. Miyrakawa, N. Yamamoto, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., *66*, 1703 (1963).
535. T. Saegusa, Y. Fujii, J. Furukawa, Makromol. Chem., *55*, 232 (1962); J. Polymer Sci., *C—4*(1), 281 (1963).
536. H. Tani, H. Yasuda, T. Ataki, J. Polymer Sci., *B (2)*, 933 (1964).
537. H. Tani, Adv. Polym. Sci., *11*, 57 (1973).
538. H. Fujii, I. Tsukoma, J. Furukawa, T. Saegusa, Makromol. Chem., *82*, 32 (1965).
539. G. B. Saharoskava, N. N. Korneev, A. F. Popov, E. I. Larikov, A. F. Jigah, J. Obscei Him., *34*, 3435 (1964).
540. A. D. Jenkins. J. Z. Nyathi, J. D. Smith, Eur. Polymer J., *18*, 149 (1982).
541. S. Ishida, J. Polymer Sci., *62*, 1 (1962).
542. O. Vogl, ACS Polymer Preprints, *7 (1)*, 216 (1966).
543. O. Vogl, J. Macromol. Sci., *A—1*, 243 (1967).
544. O. Vogl, J. Polymer Sci., *A—2*, 4591 (1964).
545. O. Vogl, J. Polymer Sci., *A—2*, 4607 (1964).
546. O. Vogl, Chem. Ind. (London), 748 (1961).
547. I. Negulescu, R. Krzewki, O. Vogl, *IUPAC International Symp. Macromolecules*, Aberdeen, 1973, A—27.
548. I. Negulescu, O. Vogl, *Abstracts 5th Northeast Regional Meeting, ACS*, nr. 200, Rochester (1973).
549. I. Negulescu, O. Vogl, *Preprints, XXIII IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Madrid, 1974, vol. 2, 682.
550. I. Negulescu, J. Stan, O. Vogl, *Abstracts, XXIV IUPAC International Symposium*, Jerusalem, 1975, I—11, p. 99.
551. I. Negulescu, O. Vogl, J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed., *13*, 17 (1975).
552. I. Negulescu, O. Vogl, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *14*, 2415 (1976).
553. *Ibid.*, *14*, 2995 (1976).
554. I. Negulescu, O. Vogl, în : *Macromolecular Syntheses*, vol. 7, J. Wiley, New York, 1980.
555. J. S. Wood, I. Negulescu, O. Vogl, J. Macromol. Sci.-Chem., *A—11*, 171 (1977).
556. N. A. Platé, V. P. Shibaev, *Polimeri sub formă de pieptene şi cristale lichide* (lb. rusă), Moscova-Himia 1980, p. 36—39.
557. B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3, *Crystal Melting*, Academic Press, New York, 1980, cap. 9.3.2.9.
558. A. Novak, E. Whalley, Trans Faraday Soc., *55*, 1590 (1959).
559. I. Rosen, ACS Poymer Preprints, *7*(1), 221 (1966).
560. K. Natterer, Monatsch. Chem., *3*, 442 (1882), cf. lit 559.
561. Pa, Z. Chem., 688 (1868), cf. lit. 559.
562. O. Iacobsen, Ber., *8*, 87 (1875), cf. lit. 559.
563. J. Böeseken, A. Schimmel, Rec. Trav. Chim., *32*, 112 (1913).
564. S. Gaertner, Compt. Rend., *1*, 513 (1906).
565. O. Vogl, U. S. Patent 3.454.527 (1969).
566. O. Vogl, U. S. Patent 3.668.184 (1972).
567. O. Vogl, Patent Franţa 1.528.327 (1968).
568. Ibid., 1.567.895 (1968).
569. I. Mita, I. Imai, H. Kambe, Makromol. Chem., *97*, 143 (1970).
570. O. Vogl, J. Macromol. Sci. Chem., *A—9*, 663 (1975).
571. P. Kubisa, O. Vogl, Vysokomol. Soedin., *A—17*, 929 (1975).
572. P. Kubisa, O. Vogl, Polym. J., *7*, 186 (1975).
573. W. K. Busfield, Polymer, *7*, 541, (1966).
574. B. Yamada, O. Vogl, *Abstracts*, 5th Northeast Regional Meeting, ACS, nr. 121, Rochester (1973).
575. D. W. Lipp, O. Vogl, *Abstracts*, 6th Northeast Regional Meeting, ACS, nr. 164, Burlington (1974).
576. A. Gandini, J. Polymer Sci. Polymer Symp. *56*, 470 (1976).
577. C. Aso, S. Tagami, J. Polymer Sci.-B, *5*, 217 (1967).
578. C. Aso, S. Tagami, Macromolecules, *2*, 414 (1969).
579. C. Aso, S. Tagami, J. Polymer Sci.-A, *7*, 497 (1969).

580. C. Aso, Pure Appl. Chem., *23*, 287 (1970).
581. H. Tani, Adv. Polymer Sci., *11*, 57 (1973).
582. A. Chapiro, J. Polymer Sci. Polym. Symp., *56*, 471 (1976).
583. A. Würtz, Ann. Chim. Phys., *69*, 330, 334 (1863).
584. A. Würtz, Ber., *10*, 90 (1879).
585. H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber., *62*, 2395 (1929).
586. H. Staudinger, H. Lehmann, Ann., *505*, 41 (1933).
587. S. Winstein, R. B. Henderson, *Heterocyclic compounds*, Vol. I, Wiley, New York, 1950.
588. M. Igarashi, Bull. Chem. Soc. Japan, *26*, 330 (1953).
589. T. E. Turner, J. A. Howe, J. Chem. Phys., *24*, 924 (1956).
590. R. A. Nelson, R. S. Jessup, J. Res. Natl, Bur. Std., *48*, 206 (1952).
591. C. D. Nenițescu, *Chimie Organică, Vol. I*, E.D.P. București, 1974, p. 517.
592. W. J. Linn, O. W. Webster, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., *87*, 3651 (1965).
593. W. J. Linn, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., *87*, 3657 (1965).
594. W. J. Linn, J. Am. Chem. Soc., *87*, 3659 (1965).
595. G. Parici, R. Fucks, J. Org. Chem., *22*, 93 (1957).
596. W. Hückel, F. J. Bollig, Ber., *86*, 1137 (1953).
597. Margareta Avram, *Chimie Organică, Vol. I*, Ed. Acad. RSR, București, 1983, p. 529–533.
598. F. A. Long, J. G. Pritchard, F. E. Stafford, J. Am. Chem. Soc., *79*, 2362 (1957).
599. *Ibid.*, *80*, 4162 (1958).
600. C. C. Tung, A. J. Speziale, J. Org. Chem., *28*, 2009 (1963).
601. R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. Rev., *59*, 737 (1959).
602. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1338 (1959).
603. S. Searles, M. Tameres, J. Am. Chem. Soc., *82*, 2134 (1960).
604. S. Searles, M. Tameres, J. Phys. Chem., *66*, 1099 (1962).
605. M. Tameres, S. Searles, J. M. Goodenow, J. Am. Chem. Sci., *86*, 3934 (1964).
606. R. West, D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc., *86*, 3227 (1964).
607. G. Allen, D. J. Blears, K. H. Webb, J. Chem. Sc., 810 (1965).
608. S. Sakai, S. Banno, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *69*, 1211 (1966).
609. I. G. Murgulescu, E. Segal, Tatiana Oncescu, *Introducere în Chimia Fizică, Vol. II, Cinetică și Cataliză*, Ed. Acad. R.S.R., București, 1981, p. 674.
610. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okasa, S. Iwatsuki, J. Polym. Sci., *A—1(4)*, 2121 (1966).
611. K. Tori, T. Komens, T. Nakomura, J. Org. Chem, *29*, 1136 (1964).
612. K. L. Williamson, C. A. Lanford, C. R. Nicholson, J. Am. Chem. Soc., *86*, 762 (1964).
613. A. M. Eastham, In *"The Chemistry of Cationic Polymerization"*, P. H. Plesch ed., Pergamon Press, New York, 1963, Cap. 10, p. 403.
614. A. M. Eastham, Fortsch. Hochpolym. Forsch., *2*, 18 (1960).
615. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., *79*, 900 (1957).
616. G. A. Latremonille, G. T. Merrall, A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., *82*, 120 (1960).
617. Ibid., Can J. Chem., *38*, 1967 (1960).
618. H. Meerwin, E. Battenburg, H. Gold, E. Pfell, G. Willfang, J. Prakt. Chem., *54*, 83 (1939).
619. T. Bersin, G. Wilefang, Ber., *70*, 2167 (1937).
620. C. T. Merrall, G. A. Latremonille, A. M. Eastham, Canad. J. Chem., *30*, 1967 (1960).
621. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Am. Chem. Soc., *79*, 897 (1957).
622. R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, J. Polymer Sci., *34*, 171 (1959).
623. W. M. Pasika, J. Polymer Sci., *A—3*, 4287 (1965).
624. D. Q. Russell-Hill, A. M. Eastham, Ref. 27 din lit. cit. 613.
625. N. G. Taganov, G. V. Korovina, S. G. Entelis, Vysokomol. Soedin., *A XXVI(9)*, 1998 (1984).
626. S. Sakai, T. Sugyiama, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *69*, 699 (1966).
627. Y. Ishii, S. Sakai, — *1,2 Epoxides, în Ring-Opening Polymerization*, K. C. Frisch și S. C. Reegen, ed. Marcel Dekker, New York, 1969, p. 13—109.
628. T. Saegusa, H. Imai, S. Imori, J. Furukawa, Makromol. Chem., *54*, 218 (1962); Kogyo Kagaku Zasshi, *66*, 474 (1963).
629. P. H. Plesch, *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Pergamon Press, New York, 1963, p. 223.
630. E. Roithner, Monatsh., *15*, 679 (1894).
631. S. Perry, H. Hibbert, Can. J. Res., *8*, 102 (1933).
632. S. Perry, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., *62*, 2599 (1940).
633. F. Patat, E. Cremer, O. Bolester, Monatsh., *83*, 322, (1952).
634. A. J. Lowe, B. Weibull, J. Polymer Sci., *12*, 489 (1954).
635. S. Sakai, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *61*, 358 (1958).
636. *Ibid.*, *61*, 1473 (1958).
637. *Ibid.*, *62*, 413 (1959).

638. F. Patat, B. Wojtech, Makromol. Chem., *37*, 1 (1960).
639. J. Itakura, F. Patat, Makromol. Chem., *68*, 158 (1963).
640. F. Patat, R. Erlmeier, Makromol. Chem., *9*, 231 (1966).
641. Y. Ishii, Y. Nishikawa, H. Kato, Kogyo Kagaku Zasshi, *63*, 2177 (1960).
642. Y. Ishii, N. Ozeki, Kogyo Kagaku Zasshi, *63*, 1387 (1960).
643. G. Gee, W. C. E. Higginson, G. T. Merrall, J. Chem. Soc., 1345 (1959).
644. G. Gee, W. C. E. Higginson, K. Taylor, M. W. Trenholme, J. Chem. Soc., 4298 (1961).
645. S. Shigematsu, M. Suzuki, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *64*, 1583 (1961).
646. H. Shigematsu, Y. Miura, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *65*, 360 (1962).
647. B. Wojtech, Makromol. Chem., *66*, 180 (1966).
648. C. C. Price, D. D. Carmelite, J. Amer. Chem. Soc., *88*, 4039 (1966).
649. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, N. McFarlane, Polymer, *10*, 653 (1969).
650. C. C. Price, M. K. Akkapeddi, B. T. DeBona, B. C. Furie, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 3964 (1972).
651. C. C. Price, M. K. Akkapeddi, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 3972 (1972).
652. L. E. St. Pierre, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., *78*, 3432 (1956).
653. A. Bar-Ilan, A. Zilkha, J. Macromol. Sci.-Chem., *4*, 1727 (1970).
654. M. Okada, K. Suyama, Y. Yamashita, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *68*, 546 (1965).
655. D. H. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., *55*, 1644 (1959).
656. M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes*, Interscience, New York, 1968, p. 376.
657. A. A. Solovianov, K. S. Kazanski, Polymer Sci. USSR, *12*, 2396 (1970).
658. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., *68*, 546 (1965).
659. V. Gold, J. Chem. Phys., *20*, 1652 (1952).
660. J. V. Karabinos, E. J. Quinn, J. Amer. Oil Chemists Soc., *33*, 223 (1956).
661. G. Natta, E. Matica, J. Amer. Chem. Soc., *74*, 3152 (1952).
662. H. J. R. Maget, J. Polymer Sci., *57*, 773 (1962).
663. B. Weibull, B. Nycander, Acta Chem. Scand., *8*, 847 (1954).
664. Y. Ishii, S. Sekiguchi, A. Hayakawa, Kogyo Kagaku Zasshi, *65*, 1041 (1962).
665. H. Shigematsu, Y. Nishikawa, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *65*, 945 (1962).
666. G. J. Stockburgh, J. D. Brander, J. Oil Chemists Soc., *40*, 590 (1963).
667. P. Sigwalt, Pure Appl. Chem., *4*, 495 (1971).
668. D. Lassalle, S. Boileau, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., *13*, 591, 599 (1977).
669. P. Sigwalt, S. Boileau, J. Polymer Sci. Symp., *62*, 51 (1978).
670. S. Boileau, P. Sigwalt, Bull. Soc. Chim. France, 1418 (1968).
671. P. Sigwalt, J. Polymer Sci. Polymer Symp., *50*, 95 (1975).
672. J. M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin), *16*, 1 (1975).
673. G. J. Degl, R. L. Hanis, J. S. MacKenzie, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 3374 (1959).
674. D. M. Simons, J. J. Verbanc, J. Polymer Sci., *44*, 303 (1960).
675. E. C. Steiner, R. R. Pelletier, R. O. Truck, J. Chem. Soc., 4678 (1964).
676. M. E. Pruitt, J. M. Bagget, U. S. Patent (Dow Chemical) 2.706.189 (1955).
677. C. C. Price, M. Osgan, J. Am. Chem. Soc., *78*, 690 (1956).
678. *Ibid.*, *78*, 4787 (1956).
679. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., *A—1*, 525 (1969).
680. R. O. Colclough, K. Wilkinson, J. Polymer Sci., *C4*, 331, (1963).
681. M. E. Pruitt, J. M. Baggett, U. S. Patent (Dow Chemical) 2.706.181 (1955).
682. R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, J. Polymer Sci., *34*, 171 (1959).
683. A. B. Borkovec, J. Org. Chem., *23*, 828 (1959).
684. K. L. Koening, L. C. Cross, P. Corradini, R. B. Fox, G. J. Smets, G. Suhr, T. Tsuruta, *IUPAC Information Bulletin, Appendices on Tentative Nomenclature Symbols, Units and Standards*, nr. 13 (1971).
685. S. Mager, M. Horn, *Stereochimia Compuşilor Organici*, Ed. Dacia, Cluj, 1984, p. 62.
686. G. Natta, Makromol. Chem., *16*, 213 (1955).
687. G. Natta, J. Polymer Sci., *16*, 143 (1955).
688. T. Tsuruta, în : *Stereochemistry in Macromolecules*, A. D. Ketley, ed., Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1967, p. 117.
689. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa, Makromol. Chem,, *55*, 230 (1962).
690. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., *53*, 215 (1962).
691. T. Tsuruta, J. Polymer Science, Part D. (Macromol. Revs.), *6*, 179 (1972).
692. E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 39.
693. F. A. Bovey, G. V. D. Thiers, J. Polymer Sci., *44*, 173 (1960).
694. H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey, J. Chem. Phys., *45*, 1965 (1966).
695. H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. Heatley, F. A. Bovey, Macromolecules, *1*, 533 (1968).
696. O. Onicescu, *Calculul Probabilităţilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956, p. 35, 361.

697. W. Gellert, H. Küstner, M. Hellwich, H. Küstner editori, *Mică Enciclopedie Matematică*, Ed. ehnicеă, Bucureşti, 1980, p. 742.
698. R. Chuo, J. Phys. Soc. Japan, *21*, 2669 (1966).
699. Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, R. Chujo, T. Kuroda, J. Polymer Sci., *A—1*, 3015 (1968).
700. T. Higashimura, Y. Ohsumi, S. Okamura, R. Chujo, T. Kuroda, Makromol. Chem., *126*, 87 (1969).
701. J. Boor, Jr., J. Polymer Sci, Part D (Macromol. Revs), *2*, 115 (1967).
702. G. Natta, J. Ing. Nuclear Chem., *8*, 859 (1958).
703. P. Cossee, J. Catalysis, *3*, 80 (1964).
704. E. J. Arlman, J. Catalysis, *3*, 89 (1964).
705. E. J. Arlman, P. Cossee, J. Catalysis, *3*, 99 (1964).
706. G. Allegra, Makromol. Chem., *145*, 235 (1971).
707. V. W. Buls, T. L. Higgins, J. Polymer Sci., *A—1*, 1025 (1970).
708. T. Fueno, J. Furukawa, J. Polymer Sci., *A—2*, 3681 (1964).
709. T. Fueno, R. A. Shelden, J. Furukawa, J. Polymer Sci., *A—3*, 1279 (1965).
710. R. A. Shelden, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa, J. Polymer Sci. Lett., *3*, 23 (1965).
711. T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, Y. Yokota, Makromol. Chem., *81*, 191 (1965).
712. S. Inoue, I. Tsukuma, M. Kawaguchi, T. Tsuruta, Makromol. Chem., *103*, 151 (1967).
713. S. Inoue, Y. Yokota, N. Yoshida, T. Tsuruta, Makromol. Chem., *94*, 68 (1966).
714. K. Matsuura, S. Inoue, T. Tsuruta, Makromol. Chem., *86*, 316 (1965).
715. Y. Kumata, J. Furukawa, T. Saegusa, Makromol. Chem., *105*, 138 (1967).
716. E. J. Vandenberg, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 3538 (1961).
717. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., *B—2*, 1085 (1964).
718. C.C. Price, R. Specton, J. Amer. Chem. Soc., *88*, 4171 (1966).
719. C. C. Price, A. L. Tumolo, J. Polymer Sci., *A—1* (5), 175 (1967).
720. C. C. Price, B. C. Furie, în *Stereoselective and Asymetric-Selective (or Stereoselective) Polymerizations*, Macromolecular Reviews, T. Tsuruta, Ed., Interscience, 1972, p. 217.
721. E. J. Vandenberg, J. Polym. Sci., *47*, 486 (1960).
722. E. J. Vandenberg, U. S. Patent 3.135.705 (1964).
723. E. J. Vandenberg, U. S. Patent 3.219.591 (1965).
724. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, A. Kawasaki, Makromol. Chem., *32*, 90 (1959).
725. H. Tani, N. Ogumi, J. Polymer Sci., *B—7*, 769 (1969).
726. E. J. Vandenberg, Ital. Patent 648.581 (1962).
727. H. Imai, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *81*, 92 (1965).
728. T. Saegusa, H. Imai, S. Hirai, J. Furukawa, Makromol. Chem., *65*, 699 (1963).
729. T. Saegusa, T. Ueshima, S. Tomita, Makromol. Chem., 107, 131 (1967).
730. C. C. Price, L. R. Brecker, J. Polym. Sci., *A—1* (7), 575 (1969).
731. P. Sigwalt, Angew. Macromol. Chem., *94*, 161 (1981).
732. S. Tsuchia, T. Tsuruta, Makromol. Chem., *110*, 123 (1967).
733. S. Tsuchiya, T. Tsuruta, Kobunshi Kagaku, *25*, 717 (1968).
734. R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *40*, 64 (1960).
735. R. J. Herold, S. L. Aggarwall, V. Neff, Can. J. Chem., *41*, 1369 (1963).
736. C. Booth, W. C. Higginson, E. Powell, Polymer, *5*, 479 (1964).
737. M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York, 1968.
738. J. P. Kennedy, J. Macromol. Sci. Chem., *A 18*, 1185 (1982).
739. C. I. Simionescu, S. Curteanu, I. Negulescu, Mater. Plastice, *23*, 5 (1986).
740. G. Gee, W. C. Higginson, J. B. Jackson, Polymer, *3*, 231, (1962).
741. D. J. Cram, K. R. Kopecky, J. Am. Chem. Soc., *81*, 2748 (1959).
742. E. J. Corey, Tetrahedron Lett., *2*, 1 (1959).
743. H. Imai, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *81*, 92 (1965).
744. D. G. Stewart, E. T. Borrow, Brit. Patent 793.065 (1968).
745. Y. Ishii, S. Sekiguchi, M. Hattori, Kogyo Kagaku Zasshi, *64*, 1497 (1961).
746. D. G. Stewart, U. S. Patent, 2.870.110 (1958).
747. M. Osgan, C. C. Price, J. Polymer Sci., *34*, 153 (1959).
748. A. Borkovec, U. S. Patent 2.844.545 (1958).
749. M. Okada, M. Hayashi, Y. Yamashita, Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, *66*, 1489 (1963).
750. R. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., *34*, 157, (1959).
751. P. E. Ebert, C. C. Price, J. Polymer Sci., *46*, 455 (1960).
752. E. J. Vandenberg, J. Am. Chem. Soc., *83*, 3538 (1961).
753. K. Okazaki, Makromol. Chem., *43*, 84 (1961).
754. R. O. Colclough, G. Gee, A. M. Tagger, J. Polymer Sci., *48*, 273 (1960).
755. C. C. Price, R. Spector, J. Am. Chem. Soc., *87*, 2069 (1965).

756. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., *47*, 489 (1960); D. J. Pasto, J. Am. Chem. Soc., 84, 3777 (1964).
757. D. J. Pasto, C. C. Cumbo, P. Balasubramanyia, J. Amer. Chem. Soc., *88*, 2187 (1966); *Ibid. 88*, 2194 (1966); *Ibid. 88*, 220 (1966).
758. H. Sebag, A. Zysman, G. Vanlerberghe, *IUPAC International Symposium on Cationic Polymerization*, Ghent, 1983, Abstracts, p. 79.
759. B. A. Komarov, V. P. Volkov, G. N. Boiko, Y. S. Naidovski, B. A. Rozenberg, Vysokomol. Soedin., *XXV, A (7)*, 1431 (1983).
760. S. G. Entelis, G. V. Korovina, T. V. Grinevich, in : *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, London, 1984, p. 189.
761. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, G. Kakogawa, Makromol. Chem., *36*, 25 (1960).
762. R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. Rev., *59*, 737 (1959).
763. Ph. Theyssié, J. P. Bioul, A. Hamitou, J. Henschen, L. Hocks, R. Jerome, T. Ouhadi, *Acs. Polym. Preprints*, *18* (1), 65 (1977).
764. H. Meerwein, T. Bersin, J. Prakt. Chem., *147*, 203 (1937).
765. D. Bansleben, M. Hersman, O. Vogl, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., *22*, 2489 (1984).
766. H. C. Brown, B. Kanner, J. Am. Chem. Soc., *75*, 3865 (1953).
767. J. P. Kennedy, R. T. Chon, ACS Polym. Prepr., 20(2), 306 (1979).
768. N. Oguni, S. Shinohara, K. Lee, Polym. J., *10*, 755 (1979).
769. S. Sato, T. Hirano, M. Suga, T. Tsuruta, Polym. J., *9*, 209 (1977).
770. A. Dworak, Z. Jedlinski, Polymer, *1*, 93 (1980).
771. Z. Jedlinski, A. Dworak, M. Bero, Makromol. Chem., *180*, 949 (1980).
772. Z. Jedlinski, M. Bero, J. Kasperczyk, M. Kowalczuk, in : *Ring-Opening Polymerization Kinetics, Mechanisms and Synthesis*, J. E. McGrath, ed., A.C.S. Symposium Series-286, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985, p. 205; J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 19, 191 (1982).
773. S. Inoue, 31st IUPAC Congress, Sofia 1987, Preprints Polymers, p. 40; Makromol. Chem., Macromol. Symp., *3*, 295 și *6*, 217 (1986).
774. D. B. Coffman. Du Pont de Nemours & Co, U.S. Patent 2.516.960 (1950).
775. G. W. Stanton, C. E. Lowry (Dow Chemical Co). — U.S. Patent 2.556.048 (1951).
776. M. Hamptschein, J. M. Lesser, J. Am. Chem. Soc., *78*, 676 (1956).
777. R. J. Gritter, J. Org. Chem., *26*, 282 (1961).
778. A. Oku, M. Okano, R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, *37*, 570 (1964).
779. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *"1,3 Epoxides and Higher Epoxides"*, in K. C. Frisch, S. L. Reegen, *Ring Opening Polymerization*, M. Dekker, New York, 1969, p. 111.
780. H. K. Hall, Jr., ACS Polymer Preprints, *6*(2), 535 (1965).
781. J. Garrido, J. Guzman, E. Riande, Macromolecules, *14*, 1132 (1981).
782. P. Dreyfusss, M. P. Dreyfuss, *Polymerization of Cyclic Ethers Sulfides*, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, C. H. Bamford, C.F.H. Tipper, vol. 15, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1976, p. 259.
783. H. Meerwein, D. Delfs, H. Horshel, Angew. Chem., *72*, 927 (1960).
784. J. H. Binks, M. B. Huglin, Makromol. Chem., *93*, 268 (1966).
785. Y. Takegami, T. Keno, R. Hirai, Bull. Chem. Soc. Japan, *38*, 1222 (1965); J. Polymer Sci., *A—1* (4), 973 (1966).
786. E. L. Muetterties, U. S. Patent 2.856.370 (1958).
787. E. L. Muetterties, T. A. Bither, M. W. Farlow, D. D. Coffman, J. Inorg. Nucl. Chem., *16*, 52 (1959).
788. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromol. Chem., *65*, 60 (1963).
789. K. Weissermel, E. Nölken, Makromol. Chem., *68*, 140 (1963).
790. C. E. H. Bawn, R. M. Bell, A. Ledwith, Polymer, *6*, 95 (1965).
791. C. E. H. Bawn, R. M. Bell, C. Fitzimons, A. Ledwith, Polymer, *6*, 661 (1965).
792. M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, Polymer *6*, 93 (1965).
793. S. I. Trotz, U. S. Patent 3.219.595 (1965).
794. T. L, Heying, J. W. Ager. Jr., S. L. Clark, R. P. Alexander, S. Papetti, J. A. Reid, S. I. Trotz, Inorg. Chem., *2*, 1097 (1963).
795. K. Matyjaszewski, P. Kubisa, S. Penczek, J. Polymer Sci., *A—1* (12), 1333 (1974).
796. K. Matyjaszewski, S. Penczek, Macromolecules, *7*, 173 (1974).
797. S. Kobayashi, H. Danda, T. Saegusa, Macromolecules, *7*, 415 (1974).
798. T. Saegusa, S. Kobayashi, *"Polyethers"*, in *ACS Symposium Series* nr. *6*, Washington D.C., 1975, p. 150.
799. T. K. Wu, G. Pruckmayr, Macromolecules, *8*, 75 (1975).
800. J. B. Rose, J. Chem. Soc., (London), 542 (1956).
801. *Ibid.*, 546 (1957).
802. A. C. Farthing, R. J. W. Reynolds, J. Polymer Sci., *12*, 503 (1954).
803. Ya. I. Estrin, S. G. Entelis, Polym. Sci., USSR, *10* 3006 (1968).
804. *Ibid.*, *11*, 1286 (199); *13* 1862 (1971).

805. R. J. Kern, J. Org. Chem., *33*, 388 (1968).
806. T. Saegusa, J. Hashimoto, S. Matsunoto, Macromolecules, *4*, 1 (1971).
807. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Polym. Sci., *A—1*, *6*, 1599 (1968).
808. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio 1972/73, p. E 52.
809. T. Saegusa, H. Fuji, S. Kobaiashi, H. Ando, R. Kawase, Macromolecules, *6*, 26 (1973).
810. I. Penczek, S. Penczek, Mackromol. Chem., *67*, 203 (1963).
811. S. Penczek, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., *18*, 53 (1970): *Ibid.*, *18*, 47 (1970).
812. S. Penczek, P. Kubisa, Makromol. Chem., *130*, 186 (1969).
813. S. Penczek, Makromol. Chem., *134*, 299(1970).
814. R. F. Goddn, U. S. Patent, 2.905.647 (1959).
815. J. B. Rose, in: *The Chemistry of Cationic Polymerization*, P. H. Plesch ed., Pergamon Press, New York, 1963, p. 435.
816. M. Hatano, S. Kambara, J. Polym. Sci., *35*, 275 (1959).
817. J. A. Hudy, U. S. Patent 2.895.924 (1959).
818. V. A. Kropachev, B. A. Dolgoplask, N. M. Geller, Ya. M. Rosinoer, Vysokomol. Soedin., *1*, 1844 (1959).
819. R. F. Goddn, U. S. Patent 2.895.922 (1959).
820. I. Penczek, S. Penczek, Makromol. Chem., *94*, 228 (1966).
821. T. Saegusa, H. Imai, S. Hirai, J. Furukawa, Makromol. Chem., *53*, 203 (1962); *Ibid.*, *54*, 218 (1962).
822. H. Imai, T. Saegusa, S. Ohsugi, J. Furukawa, Makromol. Chem., *81*, 119 (1965).
823. K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., *B—2*, 861 (1964); *Ibid.*, *A—1*(4), 1731 (1966).
824. *Ibid.*, *A—1* (4), 1747 (1966).
825. K. Hayashi, S. Okamura, Makromol. Chem., *47*, 230 (1961).
826. S. Nakashio, M. Kondo, H. Tsuchita, M. Yamada, Makromol. Chem., *52*, 79 (1962).
827. S. Okamura, K. Hayashi, J. Chim. Phys., *59*, 429 (1962).
828. T. Kagyia, M. Izu, K. Fukui, J. Polymer Sci., *B—2*, 93 (1964); *Ibid.*, 779 (1964).
829. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, J. Polymer Sci., *58*, 925 (1962).
830. T. Kagyia, M. Izu, K. Fukui, Makromol. Chem., 78, 216 (1964).
831. A. Chapiro, S. Penczek, J. Chim. Phys., *58*, 696 (1962).
832. T. W. Campbell, J. Org. Chem., *22*, 1029 (1957).
833. T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. Org. Chem., *26*, 4654 (1961).
834. S. Penczek, A. A. Vansheidt, Polymer Sci. USSR, *4*, 927 (1963).
835. M. Bartok, B. Kozma, N. I. Shuikin, Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR Ser. Khim. 1241 (1966).
836. T. Saegusa, H. Fujii, S. Kobayashi, H. Ando, R. Kawase, Macromolecules, *6*, 26 (1973).
837. P. E. Black, D. J. Worsfold, Can. J. Chem., *54*, 3326 (1976).
838. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Polymer J., *8*, 8 (1976).
839. E. J. Goethals, Adv. Polym. Sci., *23*, 101 (1977).
840. E. J. Goethals, Makromol. Chem., *179*, 1681 (1978).
841. E. J. Vandenberg, A. E. Robinson, ACS Symposium Series, *6*, 101 (1975).
842. N. Oguni, J. Hyoda, Macromolecules, *13*, 1687 (1980).
843. J. Kops, H. Spangaard, Polymer Bull., *4*, 505 (1981).
844. A. Leborgne, N. Spassky, J. Kops, in: *Cationic Polymerization and Related Processes*, J. E. Goethals ed., Academic Press. London, 1984, p. 227.
845. M. Sepulchre, N. Spassky, D. Van Ooteghen, E. J. Goethals, J. Polymer Sci., Chem. Ed., *12*, 1683 (1974).
846. J. Kops, S. Huilsted, S. Spangaard, Macromolecules, *13*, 1058 (1980).
847. J. Kops, S. Spangaard, Macromolecules, *15*, 1200 (1982); *Ibid.*, *15*, 1225 (1980).
848. J. Kops, S. Spangaard, 6th IUPAC International Symposium on Cationic Polymerization, Ghent, 1983, Abstracts, p. 59, ACS Polym. Prepr., *26* (1), 52 (1985).
849. S. Okamura, *Oxetane Polymers*, in "Encyclop. Polym. Sci. Technol"., Vol. 9, Wiley, New York, 1968, p. 668.
850. M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, J. Polym. Sci. Part A—1, *4*, 2179 (1966).
851. J. Chem. Soc., *864* (1964).
852. J. Leonard, D. Maheux, J. Macromol. Sci.—Chem., *7*, 1421 (1973).
853. S. Bywater, Makromol. Chem., *52*, 120 (1962).
854. J. Leonard, Macromolecules, *2*, 661 (1959).
855. K. J. Ivin, J. Leonard, Eur. Polym. J., *6*, 331 (1970).
856. W. K. Busfield, R. M. Lee, D. Merigold, Makromol. Chem., *156*, 183 (1972).
857. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., *A—3*, 3261 (1965).
858. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Advan. Chem. Ser., *91*, 335 (1969).
859. B. A. Rozenberg, O. M. Chekhuta, E. B. Lyudvig, A. R. Gantmakhler, S. S. Medvedev, Vysokomol. Soedin., *6* (11), 2030 (1964).

860. P. Dreyfuss and M. P. Dreyfuss, Advan. Polym. Sci., *4*, 528 (1967).
861. D. Sims, Makromol. Chem., *98*, 245 (1966).
862. T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Veshima, H. Imai, Preprints IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Japan, 1966.
863. E. B. Lyudvig, B. A. Rozenberg, T. M. Zvereva, A. R. Grantmakhier, S. S. Medvedev, Vysokomol. Soedin., *7*(2), 269 (1965).
864. R. G. Burrows, B. F. Crowe, J. Appl. Polym. Sci., *6*, 465 (1962).
865. G.E.H. Bawn, G. Fitzimmons, A. Ledwith, Proc. Chem., Soc., 391 (1964).
866. M. P. Dreyfuss, J. G. Westfahl, P. Dreyfuss, Polymer Preprints, *7*(2), 413 (1966).
867. N. Yamazaki, Advan. Polym. Sci., *6*, 377 (1969).
868. C. F. Heins, J. Polym. Sci., *B(7)*, 625 (1969).
869. S. Nakahama, S. Hino, H. Yamazaki, Polym. J., *2*, 56, (1971).
870. T. Saegusa, S. Matsumoto, Macromolecules, *1*, 442 (1968).
871. H. Imai, T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Tasada, J. Furukawa, Makromol. Chem., *102*, 222 (1967).
872. T. Saegusa, H. Imai, S. Matsumoto, J. Polymer Sci., *A—1*(6), 459 (1968).
873. T. Saegusa, S. Matsumoto, Y. Hoshimoto, Polym. J., *1*, 31 (1970).
874. G. Pruckmayr, T. K. Wu, Macromolecules, *6*, 33 (1973).
875. K. Matyjaszewski, P. Kubisa, S. Penczek, J. Polym. Sci., *A—1(12)*, 1333 (1974).
876. S. Kobayashi, H. Danda, T. Saegusa, Macromolecules *7*, 415 (1974).
877. T. Saegusa, S. Kobayashi, *ACS Symposium Series*, No. 6, Polyethers, 1975, p. 150.
878. S. Kobayashi, H. Danda, T. Seagusa, Bull. Chem. Soc. Japan, *46*, 3214 (1973).
879. K. Matyjaszewski, S. Penczek, Macromolecules, *7*, 173 (1974).
880. T. K. Wu, G. Pruckmayr, Macromolecules, *8*, 75 (1975).
881. K. Matyjaszewski, S. Penczek, J. Polym. Sci., *A—1*(12), 1905 (1974).
882. S. Smith, A. J. Hubin, J. Macromol. Sci. Chem., *7*, 1399 (1979).
883. D. Sima, J. Chem. Soc., 864 (1964).
884. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J Polymer Sci., *A—3*, 3261 (1965).
885. E. A. Ofsted, Polymer Preprints, *6*(2), 674 (1965).
886. G. Berger, M. Levy, D. Vofsi, J. Polymer Sci., *B(4)*, 183 (1966).
887. P. F. Rempp, E. Franta, Adv. Polymer Sci., *58*, 1 (1984).
888. E. Franta, L. Reibel, J. Lehman, S. Penczek, J. Polymer Sci. Symp., *56*, 139 (1976).
889. J. G. Zilliox, *IUPAC Symp. Mainz. Preprints*, p. 56 (1979).
890. J. Collomb, P. Arland, A. Gandini, H. Cheradame, *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, London, 1984, p. 49.
891. N. Seung, J. Fetters, P. Dreyfuss, *IUPAC Symp. Strasbourg*, *1*, 245 (1981).
892. R. Asami, M. Takaki, Polym. Bull., *2*, 713 (1980).
893. R. Asami, M. Takaki, IUPAC Symp. Strasbourg, *1*, 240 (1981).
894. L. Reibel, E. Franta, *Polymeric Amines and Ammonium Salts*, E. J. Goethals ed., Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 89.
895. S. Kohjiya, T. Ohtsuki, S. Yamashita, *6th International Symposium on Cationic Polymerization*, Ghent, sept. 1983, Abstracts, p. 169.
896. P. Dreyfuss, J. P. Kennedy, J. Polymer Sci. Symp., *56*, 129 (1976).
897. G. Robilă, E. Buruiană, A. Caraculacu, Eur. Polymer J., *13*, 21 (1977).
898. E. Buruiană, A. Airinei, G. Robilă, A. Caraculacu, Polym. Bull., *3*, 267 (1980).
899. B. A. Roznberg, O. M. Chekhuta, E. B. Lyudvig, A. R. Gantmakhler, S. S. Medvedev, Vysokomol. Soedin., *6*(11), 2030 (1964).
900. J. J. Hermans, J. Polym. Sci., *C(12)*, 345 (1966).
901. L. Garrido, J. Guzman, E. Riande, Macromolecules, *14*, 1132 (1981).
902. R. Chiang, J. H. Rhodes, J. Polym. Sci., *B*(7), 643 (1981).
903. H. Stratmann, B. Stützel, R. Feinauer, Makromol. Chem., *74*, 105 (1978).
904. J. Kops, ACS Polymer Preprints, *17*(1), 182 (1976).
905. E. L. Wittbecker, H. K. Hall, Jr., T. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 1218 (1960).
906. P. Guisti, V. Fiorentino, G. Turchi, F. Andruzzi, P. L. Magagnini, Makromol. Chem., *128*, 1 (1969).
907. J. Kops H. Spanggaard Makromol. Chem., *151*, 21 (1972).
908. J. Kops, H. Spanggaard, J. Macromol. Sci. Chem. *7*, 1455 (1973).
909. T. Saegusa, M. Motoi, S. Matsumoto, H. Fujii, Macromolecules, *5*, 233 (1972).
910. M. Baccaredda, P. Guisti, F. Andruzzi, P. Cerrai, M. Dimaina, J. Polymer Sci., *C—31*, 157 (1970).
911. T. Saegusa, S. Matsumoto, M. Motoi, H. Fujii, Macromolecules, *5*, 236 (1972).
912. *Ibid.*, *5*, 815 (1972)
913. J. Kops, E. Larsen, H. Spanggaard, J. Polymer Sci. Symp., *56*, 91 (1976).
914. J. Kops, H. Spanggaard, Makromol. Chem., *175*, 299 (1975).
915. *Ibid.*, *175*, 3077 (1975).

916. H. K. Hall, Jr., F. DeBlaume, L. J. Carr, V. S. Rao, J. Polymer Sci. Symp., *56*, 101 (1976).
917. J. K. Stille, J. A. Empen, J. Polymer Sci., *A—1* (5), 273 (1967).
918. C. Huang, H. Wang, J. Polymer Sci., *A—1* (10), 791 (1972).
919. K. Kamio, K. Meyersen, R. C. Schulz, W. Kern, Makromol. Chem., *90*, 187 (1966).
920. T. Saegusa, T. Hodaka, H. Fujii, Polym. J., *2*, 670 (1970).
921. H. K. Hall Jr., L. J. Carr, R. Kellman, Fr. DeBlauwe, J. Amer. Chem. Soc., *96*, 7265 (1974).
922. H. K. Hall Jr., M. J. Stenck, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *11*, 1035 (1973).
923. T. Saegusa, T. Shiota, S. Matsumoto, H. Fujii, Macromolecules, *5*, 34 (1972).
924. T. Saegusa, T. Shiota, S. Matsumoto, H. Fujii, Polymer J., *3*, 40 (1972).
925. T. Saegusa, J. Macromol. Sci. Chem., *A—6*(6), 997 (1972).
926. L. Lal, G. S. Trick, J. Polymer Sci., *50*, 13 (1961).
927. T. P. Hobin, R. T. Lowson, Polymer, *7*, 223 (1966).
928. H. S. Eleuterio, J. Macromol. Sci. Chem., *A—6*(6), 1027 (1972).
929. B. C. Anderson, L. R. Bartron, J. W. Collette, Science, *208*, 807 (1980).
930. F. J. Pavlik, P. E. Toren, J. Org. Chem., *31*, 2312 (1966).
931. J. T. Hill, J. P. Erdman, ACS Polymer Preprints., *18*(1), 100 (1977).
932. J. T. Hill, J. Macromol. Sci. Chem., *A—8*, 499 (1974).
933. J. T. Hill, M. E. Garabedian, Patent S.U.A. 3.660.325 (1968).
934. E. P. Moore, A. Milian, H. S. Eleuterio, Patent S.U.A. 3. 250. 808 (1966).
935. S. Selman, W. S. Smith, Patent Canadian, 721.328 (1966).
936. J. F. Harris, J. Org. Chem., *30*, 2182 (1965).
937. W. H. Gumprecht, R. E. Johnson, Patent S.U.A. 3.445.392 (1969).
938. J. A. Wojtowicz, R. J. Polak, J. Org. Chem., *38*, 2061 (1973).
939. D. A. Wicks, D. A. Tirrell, ACS Polymer Preprints, *26*(1), 155 (1985).
940. * * * Chem. Int., *3*, 8 (1979); Pure Appl. Chem., *51* (9), 1995 (1979).
941. A. A. Strepicheev, A. V. Volokhima, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *99*, 407 (1954).
942. A. A. Skuratov, A. A. Strepicheev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 117, 263 (1957).
943. J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., *57*, 925 (1935).
944. A. Ledwith, D. C. Sherrington, în *Comprehensive Chemical Kinetics*, C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, ed., Elsevier, Scientific Amsterdam, 1976, p. 67.
945. J. Furukawa, K. Tada, în *Ring Opening Polymerization*, K. C. Frisch și S. L. Reegen, ed., Marcel Dekker, New York, 1969, 159.
946. P. H. Plesch, P. H. Westerman, J. Polymer Sci., *C* (*1*), 3837 (1968).
947. M. Okada, Kogyo Kagaku Zasshi, *65*, 691 (1962).
948. M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ishii, Makromol. Chem., *80*, 196 (1964).
949. T. Kagyia, M. Hatta, T. Schimidzu, K. Fukui, Kogyo Kagaku Zasshi, *66*, 1890 (1963).
950. Y. Yamashita, M. Okada, H. Kasahara, Makromol. Chem., *117*, 256 (1968).
951. Y. Yamashita, Adv. Chem. Ser., *91*, 351 (1969).
952. F. R. Jones, P. H. Plesch, Chem. Commun., 1230 (1969).
953. H. Meerwein, Arch. Pharm., *291*, 63 (1958); *Ibid.*, *291*, 541 (1958).
954. Z. J. Jedlinski, J. Lukaszczyk, J. Dudek, M. Gibas, ACS Polymer Preprints, *18*(1), 671 (1977).
955. Z. J. Jedlinski, Macromolecules, *9*, 622 (1976).
956. Z. J. Jedlinski, J. Lukaszczyk, J. Ogorek, Polymer Bull., *2*, 599 (1970).
957. M. Gibas, Z. Jedlinski, Polish. J. Chem., *52*, 435 (1978).
958. M. Gibas, Z. J. Jedlinski, Macromolecules, *13*, 1700 (1980); *Ibid.*, *14*, 1012 (1981).
959. Z. J. Jedlinski, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, Londra, 1984, p. 181.
960. Z. Jedlinski, A. Wolinska, Macromolecules, *18*, 1648 (1985).
961. J. Kuntz, J. Polymer Sci., *B*(4), 427 (1966).
962. Ch. W. Pittmann, Jr., Chem. Rev., *72*, 357 (1972).
963. E. B. Lyudvig, E. L. Berman, Z. N. Nysenko, V' A. Ponomarenko, S.S. Medvedev, Polym. Sci. USSR, *13*, 1546 (1971).
964. S. Penczek, P. Kubisa, Makromol. Chem., *165*, 121 (1973).
965. K. Boehlke, P. Weyland, V. Jaacks, Preprints XXIII UPAC Macromolecular Symp., Boston, *2*, 641 (1971).
966. P. H. Plesch, P. H. Westermann, J. Polymer Sci., *C* (*13*), 3837 (1968).
967. V. Jaacks, K. Boehlke, E. Eberius, Makromol. Chem., *118*, 354 (1968).
968. K. Boehlke, V. Jaacks, Makromol. Chem., *145*, 219 (1971).
969. T. Kelen, D. Schlotterbeck, V. Jaacks, Preprints XXIII IUPAC Macromolecular Symp., Boston, *2*, 649 (1971).
970. V. Jaacks, Makromol. Chem., *161*, 161 (1972).
971. S. Penczek, *5th Int. Symp. Ionic Polymerization*, Kyoto, Prepr. 17 AIL4, 1980.
972. P. Kubisa, R. Szymanski, S. Penczek, *27th International Symposium on Macromolecules Stasbourg*, Vol. 1, 256, 1981.

973. S. Penczek, B. Kubisa, K. Matjyaszewski, R. Szymanski, *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, Londra, 1984, p. 139.
974. S. Penczek, Makromol. Chem., *175*, 1217 (1979).
975. B. A. Rozenberg, Vysokomol. Soedin., *16 (A)*, 753 (1974).
976. P. H. Plesch, Adv. Polymer Sci., *8*, 137 (1971).
977. J. A. Semlyen, Adv. Polym. Sci., *21*, 41 (1976).
978. S. Slomkowski, J. Macromol. Sci. Chem., *A — 21*, 1383 (1984).
979. A. Benthey, A. G. Evans, J. Halpern, Trans. Faraday Soc., *47*, 711 (1951).
980. E. Price, N. N. Lichtin, Tetrahedron Lett., *18*, 10 (1960).
981. S. Penczek, K. S. Kazanskii, Vysokomol. Soedin., *A (25)*, 1347 (1983).
982. C. D. Nenițescu, *Chimie Organică*, E.D.P., București, 1974, p. 797.
983. C. Schuerch, *Continuing Challenge in Polysaccharide Synthesis*, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, Londra, 1984, p. 205.
984. V. A. Ponomarenko, E. L. Berman, A. M. Sakharov, Z. N. Nysenko, *Stability of active centres of cationic polymerization of heterocycles*, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals ed., Academic Press, Londra, 1984, p. 155.
985. C. Schuerch, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, R. S. Tipson și D. H. Horton ed., Academic Press, New York, 1981, vol. 39, p. 157.
986. H. Sumimoto, M. Okada, *Steric contro lin the cationic ring opening polymerization of bicyclic acetals*, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, Academic Press, Londra, 1984, p. 197.
987. F. Micheel, O. E. Brodde, K. Reinking, Justus Liebigs Ann. Chem., 124 (1974).
988. F. Micheel, O. E. Brode, Justus Liebigs Ann. Chem., 702 (1974); *Ibid.*, 1107 (1975).
989. T. Uryu, K. Kitano, K. Ito, J. Yamanouchi, K. Matsuzaki, Macromolecules, *14*, 1 (1981).
990. A. J. Varma, C. Schuerch, J. Org. Chem., *46*, 799 (1981).
991. F. Good, C. Schuerch, Carbohydr. Res., *112*, 141 (1983).
992. H. Itô, R. Eby, S. Kramer, C. Schuerch, Carbohydr. Res., *86*, 193 (1980).
993. H. Yamaguki, C. Schuerch, Biopolymers, *19*, 297 (1980).
994. P. F. Sharkey, R. Eby, C. Schuerch, Carbohydr. Res., *96*, 223 (1981).
995. W. J. Bailey, R. L. Sun, ACS Polymer Preprints, *13*(1), 400 (1972).
996. W. J. Bailey, J. Elastoplast., *5*, 142 (1973).
997. W. J. Bailey, H. Katsuki, ACS Polymer Preprints, *14*(2), 1679 (1973).
998. T. Endo, W. J. Bailey, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *13*, 2525 (1975).
999. W. J. Bailey, H. Iwarua, R. Tsushima, J. Polymer Sci., Symp., *56*, 117 (1976).
1000. W. J. Bailey, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 210 (1984).
1001. T. Takahashi, J. Polymer Sci., *A (6)*, 403 (1968).
1002. I. Cho, K. D. Ahn, J. Polymer Sci. Polymer Lett. Ed., *15*, 751 (1977).
1003. L. A. Errede, J. Poymer Sci., *49*, 253 (1961).
1004. W. J. Bailey, Z. Ni, S. R. Wu, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *20*, 2420 (1982).
1005. L. Sidney, S. E. Shoffer, W. J. Bailey, ACS Polymer Preprints, *22*(2), 373 (1981).
1006. W. J. Bailey, S. R. Wu, Z. Ni, Makromol. Chem., *183*, 1913 (1982).
1007. C. A. Bischoff, P. W. Walden, Ann., *279*, 45 (1893).
1008. C. A. Bischoff, P. W. Walden, Ber., *26*, 262 (1893).
1009. F. Fichter, A. Beisswenger, Ber., *36*, 1200 (1903).
1010. C. A. Bischoff, Ber., *40*, 2803 (1907).
1011. E. Hollo, Ber., *61*, 895 (1928).
1012. W. H. Carothers, F. J. Van Natta, J. Amer. Chem. Soc., *52*, 314 (1930).
1013. W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough, J. Amer. Chem. Soc., *52*, 3292 (1930).
1014. W. H. Carothers, F. J. Van Natta, Ber., *64*, 1755 (1931).
1015. W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. Van Natta, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 761 (1932).
1016. H. Mark, G. S. Whitby (Editori), High Polymers, vol. I, The Collected Papers of W. H. Carothers, Wiley (Interscience), New York, 1940.
1017. F. J. Van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Amer. Chem., Soc., *56*, 455 (1934).
1018. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 998 (1948).
1019. D. M. Young, F. Hostetter, L. C. Shriver, R. W. McLaughlin. — ACS, *Preprints* of the Division of Paint, Plastics, and Printing Ink Chemistry, *16*(3), 108 (1956).
1020. H. K. Hall, A. K. Schneider, J. Amer. Chem. Soc., *80*, 6409 (1958).
1021. K. Hayashi, Y. Kitonishi, M. Nishii, S. Ikamura, Makromol. Chem., *47*, 237 (1961).
1022. K. Tada, Y. Numata, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *71*, 71 (1964).
1023. K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan. *37*(6), 904 (1964).
1024. T. Tsuda, Y. Yamashita, Makromol. Chem., *86*, 304 (1965).
1025. H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., *56*, 179 (1962).
1026. H. K. Hall, Jr., Macromolecules, *2*, 488 (1969).
1027. C. D. Eisenbach, R. W. Lenz, Macromolecules, *9*, 227 (1976).
1028. C. D. Eisenbach, R. W. Lenz, H. Sekighuchi, J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed., *15*, 83 (1977).

1029. C. D. Eisenbach, R. W. Lenz, Makromol. Chem., *177*, 2539 (1976).
1030. R. W. Lenz, C. G. D'Hondt, E. Bigdeli, in *Ring-Opening Polymerization*, T. Saegusa și E. Goethals Ed., ACS Symposium Series, ACS, Washington, D.C., 1977, p. 210.
1031. E. Bigdeli, R. W. Lenz, Macromolecules, *11*(3), 493 (1978).
1032. M. Vert, R. W. Lenz, ACS Polymer Preprints, *20*(1), 608 (1979).
1033. D. B. Johns, R. W. Lenz, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 220 (1984).
1034. R. W. Lenz, D. B. Johns, ACS Polymer Preprints, *27*(1), 175 (1986).
1035. W. H. Sharkey, Macromolecules, *12*, 1210 (1979).
1036. J. F. Harris, Jr., W. H. Sharkey, Macromolecules, *10*, 503 (1977).
1037. R. P. Foss, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, Macromolecules, *10*, 287 (1977).
1038. W. H. Sharkey, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 214 (1984).
1039. K. Ito, Y. Hishazuka, Y. Yamashita, Macromolecules, *10*, 821 (1977).
1040. K. Ito, Y. Yamashita, Macromolecules, *11*, 68 (1978).
1041. Y. Yamashita, ACS Polymer Preprints, *21*(1), 51 (1980).
1042. S. Inoue, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 225 (1984).
1043. P. Sigwalt, Angew. Makromol. Chem., *94*, 161 (1981).
1044. S. Penczek, ACS Polymer Preprints, 25(1), 222 (1984).
1045. A. Deffieux, S. Boileau, Macromolecules, *9*, 369 (1976).
1046. Z. Jedlinski, Preprints, 31st IUPAC International Congress, Sofia, Section 8, Polymers, 52 (1987).
1047. H. C. Brown, J. Chem. Soc., 1248 (1956).
1048. H. K. Hall, Jr., M. K. Brandt, R. M. Mason, J. Amer. Chem. Soc., *80*, 6420 (1958).
1049. F. Korte, W. Glet, J. Polym. Sci., *B4*(10), 685 (1966).
1050. R. D. Lundberg, E. F. Cox, *Lactones în "Ring-Opening Polymerization"*, K. C. Frisch și S. L. Reegen, Ed., Marcel Dekker, New York, 1969, p. 247.
1051. H. K. Hall, Jr., J. Amer. Chem. Soc., *80*, 6412 (1980).
1052. E. F. Cox, F. Hostettler, US Patent 3.021.310 (1962).
1053. C. A. Matuszak, Teză de Doctorat, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1957 (citată în [1050]).
1054. V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., *10*, 587 (1953).
1055. H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., *56*, 179 (1962).
1056. H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., *56*, 187 (1962).
1057. H. Ohse, H. Cherdron, Makromol. Chem., *97*, 139 (1966).
1058. M. Morton, *Anionic Polymerization : Principles and Practice*, Academic Press, New York, 1983, p. 56.
1059. R. J. W. Reynolds, E. J. Vickers, Brit. Patent 766, 347 (1967).
1060. D. R. Wilson, R. G. Beaman, J. Polymer Sci., *A—1*, *8*, 2161 (1970).
1061. V. Jaacks, N. Mathes, Makromol. Chem., 142, 209 (1971).
1062. N. R. Mayne, Chem. Tech., 728 (1972).
1063. C. H. Lueck, L. F. Beste, H. K. Hall, Jr., J. Phys. Chem., *67*, 972 (1963).
1064. H. K. Hall, Jr., J. Org. Chem., *29*, 3539 (1964).
1065. T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue, Macromolecules, *16*, 1792 (1983).
1066. M. Osgan, Ph. Theyssié, Polymer Letters, *B5*, 789 (1967).
1067. J. Henschen, R. Jérome, Ph. Theyssié, Macromolecules, *14*, 242 (1981).
1068. J. Henschen, R. Jérome, Ph. Theyssié, US Patent 4.281.087 (1981).
1069. X. D. Feng, C. X. Song, W. Y. Chem, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., *21*, 593 (1983).
1070. Ph. Theyssié, J. P. Bioul, P. Condé, J. Druet, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 218 (1984).
1071. A. L. Lehninger, *Biochimie*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1987, p. 523.
1072. Y. Yanashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polymer Sci., *A—1*, *4*, 2121 (1966).
1073. K. Teranishi, M. Iida, T. Araki, S. Yamashita, H. Tani, Macromolecules, *7*(4), 421 (1974).
1074. J. Cornibert, R. H. Marchessault, A. E. Allegrezza, R. W. Lenz, Macromolecules, *6*, 676 (1973).
1075. H. Ohse, H. Cherdron, Makromol. Chem., *95*, 283 (1966).
1076. R. H. Hasek, R. D. Clark, E. U. Elaru, J. C. Martin, J. Org. Chem., *27*, 60 (1962).
1077. P. Longi, F. Greco, F. Mapelli, *Chim. Ind.*, (Milan), *47*(9), 951 (1965).
1078. Y. Yamashita, T. Hane, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11*, 425 (1973).
1079. K. B. Wagener, S. Wanigatunga, ACS Polymer Preprints, *27*(1), 105 (1986); *27*(2), 23 (1986).
1080. K. B. Wagener, S. Wanigatunga, ACS Polymer Preprints, *27*(2), 23 (1986).
1081. K. B. Wagener, S. Wanigatunga, ACS Polymer Preprints, *27*(2), 142 (1986).
1082. K. B. Wagener, C. Thompson, S. Wanigatunga, ACS Polymer Preprints, *28*(2), 266 (1987).
1083. H. Deibig, J. Geiger, M. Sander, Makromol. Chem., *145*, 123 (1971).
1084. K. Jamshidi, R. S. Eberhart, ACS Polymer Preprints, *28*(1), 236 (1987).

1085. S. W. Shalaby, Cap. 3 în *"High Technology Fibers-Part A"*, ed. M. Lewin și J. Preston, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
1086. D. J. Casey, M. S. Roby, US Patent 4.429.080 (1984).
1087. M. S. Roby, D. J. Casey, R. D. God, Trans. Soc. Biomat., *8*, 216 (1985).
1088. S. W. Shalaby, D. D. Jamiolkowski, ACS Polymer Preprints, *26*(2), 190 (1985).
1089. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, *67*(12), 2145 (1964).
1090. T. Tsuda, Y. Yamashita, Makromol. Chem., *86*, 304 (1965).
1091. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yumashita, Kogyo Kagaku Zasshi, *68*(12), 2473 (1965).
1092. K. Tada, Y. Numata, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., *77*, 220 (1964).
1093. A. F. Fehérvári, R. Faust, J. P. Kennedy, ACS Polymer Preprints, *28*(1), 382 (1987).
1094. K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii, S. Ikamura, Makromol. Chem., *47*, 237 (1961); K. Hayashi, J. Polymer Sci., *B*, 205 (1965).
1095. K. Hayashi, S. Mori, Y. Nakai, S. Okamura, Makromol. Chem., *68*, 194 (1963).
1096. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, *67*(12), 2150 (1964).
1097. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, *67*(10), 1661 (1964).
1098. H. Gherdron, H. Ohse, Makromol. Chem., *92*, 213 (1966).
1099. R. J. Kray, G. A. Defazio, US Patent 3.026.299 (1962).
1100. German Patent Appl. 1.202.492.
1101. T. Kagiya, S. Marisawa, K. Manabe, K. Fukui, J. Polymer Sci., *B3*(8), 617 (1955).
1102. O. G. Dermer, W. A. Ames, J. Polymer Sci., *A—2*(9), 4151 (1964).
1103. G. M. Venkatesh, R. D. Gilbert, R. E. Fornes, ACS Polymer Preprints, *28*(1), 288 (1987), Ibid., *27*(2), 252 (1986).
1104. A. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers-Overview and Critical Review*, Academic Press, 1977 (Trad. l. rusă "Mir", Moscova, 1980, p. 264).
1105. Y. Shimosaka, T. Tsuruta, J. Furukawa, Kogyo Kagaku Zasshi, *66*(10), 1498 (1963); K. Ito, K. Baba, Y. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, *68(4)*, 703 (1964).
1106. Academia RSR, Secția de Științe Chimice, Colectivul de Nomenclatură Chimică (D. Purdulea, ed.) *Nomenclatura Chimiei Organice, după regulile elaborate de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată*, IUPAC, Ed. Acad. R. S. România, București, 1986, p. 170.
1107. Margareta Avram, *Chimie Organică*, vol. 2, Ed. Acad. R. S. România, București, 1983, p. 15
1108. J. Lal, *Sulphur Compounds*, în *"The Chemistry of Cationic Polymerization"*, P. H. Plesch ed., Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 470.
1109. P. Sigwalt, *Cyclic Sulfides*, în *Ring Opening Polymerization*, K. C. Frisch și S. L. Reegen ed., Marcel Dekker, New York 1969, p. 191.
1110. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *Polymerization of Cyclic Ethers and Sulphides*, în *Chemical Kinetics*, C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, ed., Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976, p. 267.
1111. R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1967, p. 553.
1112. M. Delepine, Compt. Rend., *171*, 36 (1920); Bull. Soc. Chim. (France), *29*, 136 (1921).
1113. M. Delepine, P. Jaffeux, Compt. Rend., *172*, 158 (1921); Bull. Soc. Chim. (France), *29*, 136 (1921).
1114. H. R. Snyder, W. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 217 (1948).
1115. C. C. J. Culvenon, W. Davies, N. S. Heath, J. Chem. Soc., *282*, (1949).
1116. D. Ohta, A. Kondo, R. Ohi, Nippon Kagaku Zasshi, *75*, 985 (1954); C.A. *51*, 14668 (1957).
1117. C. S. Marvel, E. D. Weil, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 61 (1954).
1118. S. Baileau, G. Champetier, P. Sigwalt, Makromol. Chem., *69*, 180 (1963).
1119. J. C. Favier, S. Boileau, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., *4*, 3 (1968).
1120. S. Boileau, G. Champetier, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., *C—16*, 3021 (1967).
1121. F. G. Bordwell, H. M. Anderson, B. M. Pitt, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 1082 (1954).
1122. S. Boileau, P. Sigwalt, Eur. Polym., J., *3*, 57 (1967).
1123. P. Guerin, P. Hemery, S. Boileau, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., *7*, 953, (1971); Ibid., p. 1581.
1124. G. Tersac, S. Boileau, P. Sigwalt, J. Chim. Phys. Physiochim. Biol., *65*, 1141 (1968).
1125. P. Hemery, S. Bolileau, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., *B 13*, 49 (1975).
1126. P. Hemery, S. Boileau, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., *C 15*, 189 (1975).
1127. S. Boileau, P. Sigwalt, N. D'Haeyer, Bull. Soc. Chim. *(France)* 1054 (1968).
1128. G. Tersac, S. Boileau, P. Sigwalt, Makromol. Chem., *149*, 153 (1971).
1129. P. Guerin, S. Boileau, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., *7*, 1119 (1971).
1130. N. Spassky, P. Sigwalt, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, *265*, 624 (1967).
1131. J. Furukawa, N. Kawabata, A. Kato, J. Polymer Sci., Polym. Lett., *5*, 1073 (1967).
1132. M. Sepulchre, N. Spassky, P. Sigwalt, Macromolecules, *5*, 92 (1972).
1133. A. D. Aliev, I. P. Solomatina, B. A. Krentsl, Macromolecules, *6*, 797 (1973).

1134. N. Spassky, P. Sigwalt, Eur. Polym. J., *7*, 7 (1971).
1135. N. Spassky, P. Dumas, M. Moreau, J. P. Vairon, Macromolecules, *8*, 956 (1975).
1136. K. J. Ivin, E. D. Lillie, P. Sigwalt, N. Spassky, Macromolecules, *4*, 345 (1971).
1137. S. Adamek, B. B. J. Wood, R. T. Woodhams, Rubber Plastics Age, *46*, 55 (1965).
1138. P. Sigwalt, Pure Appl. Chem., *48*(3), 257 (1976).
1139. J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, Macromol. Chem., *81*, 100 (1965).
1140. A. Deffleux, M. Sepulchre, N. Spassky, P. Sigwalt, Macromol. Chem., *175*, 339 (1974).
1141. D. S. Tarbell, D. P. Harnish, Chem. Revs., *49*, 1 (1951).
1142. S. Bolileau, P. Sigwalt, Compt. Rend., *252*, 882 (1961).
1143. R. W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience, New York, 1967, p. 553.
1144. A. Noshay, C. C. Price, J. Polymer Sci., *54*, 333 (1961).
1145. E. J. Goethals, W. Drijvers, D. Van Ooteghem, A. M. Boyle, J. Macromol. Sci. Chem., *A—7*, 1375 (1973).
1146. E. J. Goethals, J. Polymer Sci. Symposium, *56*, 271 (1976).
1147. J. L. Lambert, D. Van Ooteghem, E. J. Goethals, J. Polymer Sci., *A—1*, *9*, 3055 (1971).
1148. W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow, C. G. Krespan, J. Org. Chem., *30*, 4188 (1965).
1149. M. Morton, R. F. Kammereck, J. Amer. Chem. Soc., *92*, 3217 (1970).
1150. M. Morton, R. F. Kammereck, L. J. Fetters, Macromolecules, *4*, 11 (1971).
1151. M. Morton, R. F. Kammereck, L. J. Fetters. Brit. Polym. J., *3*, 120 (1971).
1152. M. Morton, S. L. Mikesell., J. Macromol. Sci. Chem., *7*, 1391 (1973).
1153. W. Bost, M. W. Conn, Ind. Eng. Chem., *25*, 526 (1933).
1154. V. S. Foldi, W. Sweeny, Makromol. Chem., *72*, 208 (1964).
1155. J. K. Stille, J. A. Empen, J. Polymer Sci., *A—1*, *5*, 273 (1967).
1156. W. Drijvers, E. J. Goethals, Makromol. Chem., *148*, 311 (1971).
1157. R. J. Goethals, W. Drijvers, Makromol. Chem., *136*, 73 (1970).
1158. H. G. Elias, *Macromolecules*, vol. 3, *Synthesis and Materials*. J. Wiley and Sons, London, 1977, p. 647.
1159. M. P. Zussman, D. A. Tirrell, Macromolecules, *14*, 1148 (1981).
1160. M. P. Zussman, D. A. Tirrell, Polym. Bull., *7*, 439 (1982).
1161. M. P. Zussman, D. A. Tirrell, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., *21*, 1417 (1983).
1162. J. S. Shih, D. A. Tirrell, J. Macromol. Sci. Chem., *A—21*, 1013 (1934).
1163. D. A. Tirrell, M. P. Zussman, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, E. J. Goethals Ed., Academic Press, 1984, p. 403.
1164. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polymer Sci., *A—1*, *4*, 2121 (1966).
1165. E. J. Goethals, E. Du Prez, J. Polymer Sci., *A—1*, *4*, 2893 (1966).
1166. W. H. Sharkey, Adv. Polym. Sci., *17*, 73 (1975) și referințele citate în text.
1167. W. H. Sharkey, H. W. Jacobson, în *Macromolecular Synthesis* vol. 5, E. L. Wittbecker Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1974, p. 25.
1168. A. L. Barney, J. M. Bruce, Jr., J. N. Coker, H. W. Jacobson, W. H. Sharkey, J. Polymer Sci., *A—1*, *4*, 2617 (1966).
1169. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polym. Sci., *28*, 227 (1958).
1170. J. W. L. Forgham, C. S. Sturm, J. Polym. Sci., *33*, 503 (1958).
1171. N. K. Zutty, F. J. Welch, J. Polymer Sci., *43*, 445 (1960).
1172. E. Gipstein, E. Wellisch, O. J. Sweeting, J. Polymer Sci., *B 1*, 237 (1963).
1173. J. B. Lando, V. Stannett, J. Polymer Sci, B. 2, 375 (1964).
1174. J. B. Lando, V. Stannett, J. Polymer Sci, A. 3, 2369 (1965).
1175. M. Russo, R. Mortillaro, C. de Checchi, G. Walle, M. Mammi, J. Polymer Sci., *B 3*, 501 (1965).
1176. M. Russo, L. Mortillaro, L. Credali, C. de Checchi, J. Polymer Sci., B, *3*, 455 (1965).
1177. J, G. Affleck, G. Dougherty, J. Org. Chem., *15*, 864 (1950).
1178. J. A. Barltrop, P. M. Hayes, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. *76*, 4343 (1954).
1179. R. B. Whitney, M. Calvin, J. Chem. Phys., *23*, 1750 (1955).
1180. F. S. Dainton, J. A. Davies, P. P. Manning, S. A. Zahir, Trans. Faraday Soc., *53*, 813 (1957).
1181. F. S. Dainton, K. J. Ivin, D. A. Walmsley, Trans. Faraday Soc., *56*, 1784 (1960).
1182. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 780 (1959).
1183. A. Eisenberg, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., *46*, (147/148) 24 (1960).
1184. J. Sebenda, Pure Appl. Chem. *48*, 329 (1976).
1185. C. P. Cubon, Polymer, *4*, 545 (1963).
1186. N. Ogata, J. Polymer Sci., *A—1*, 3151. (1963).
1187. A. K. Bonetskaya, S. M. Skuratov, N. A. Lukina, A. A. Strelțova, K. E. Kuznețova, M. P. Lazareva, Vysokomol. Soedin., *B 10*, 75 (1968).
1188. K. J. Ivin, J. Leonard, Polymer, *6*, 621 (1965).
1189. F. Korte, W. Glet, J. Polymer Sci., *B 4*, 685 (1966).

1190. H. Sekiguchi, B. Coutin, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *11*, 1601 (1973).
1191. J. Sebenda, Progr. Polym. Sci., *6*, 123 (1978).
1192. N. Ogata, T. Asahara, S. Tohyama, J. Polym. Sci., *A—1(4)*, 1359 (1966).
1193. N. Ogata. K. Tanaka, M. Inagaki, Makromol. Chem., *113*, 95 (1968).
1194. N. Ogata, K. Tanaka, K. Takayama, Makromol. Chem., *119*, 161 (1968).
1195. J. M. Andrews, F. R. Jones, J. A. Semlyen, Polymer, *15*, 420 (1974).
1196. J. A. Semlyen, G. R. Walker, Polymer, *10*, 597 (1969).
1197. S. Mori, M. Furusawa, T. Takeuchi, Anal. Chem., *42*, 661 (1970).
1198. L. A. Volf, B. Ş. Haitin, *Polimerizatiia kaprolactama Kinetica i mehanizm.*, Izd. Leningradscovo Universiteta, Leningrad, 1982, p. 27.
1199. S. W. Shalaby, S. Sifniades, K. P. Klein, D. Sheehan, J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed., *12*, 2197 (1974).
1200. N. Ogata, S. Saito, Makromol. Chem., *164*, 95 (1973).
1201. N. Ogata, K. Nomura, S. Saito, Konbushi Kagaku, *28*, 1004 (1971).
1202. J. Kondelikova, J. Kralicek, V. Kellner, Coll. Czech. Chem. Commun., *39*, 448 (1974).
1203. Lit. cit. /1196/, cap. I.
1204. Z. Csürös, I. Ruznák, Gy. Bertalan, L. Trezl, J. Körösi, Makromol. Chem., *137*, 9 (1970).
1205. J. Sebenda, C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics, 15. Non-radical Polymerization*. Elsevier, Amsterdam, 1976, Cap. 6.
1206. M. Rothe, ACS Polymer Prepr., *18*(1), 45 (1977).
1207. R. Puffr, J. Sebenda, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. *12*, 21 (1974).
1208. B. Masar, J. Sebenda, Coll. Czech. Chem. Commun., *39*, 110 (1974).
1209. S. Daubrabvszky, F. Geleji, Makromol. Chem., *105*, 261 (1967).
1210. *Ibid.*, *110*, 246 (1967).
1211. *Ibid.*, *113*, 270 (1968).
1212. *Ibid.*, *143*, 259 (1971).
1213. M. Rothe, J. Mazánek, Makromol. Chem., *145*, 197 (1971).
1214. G. Stea, G. B. Gechele, L. Mariani, F. Manescalchi, J. Appl. Polym. Sci., *12*, 2697 (1968).
1215. G. Reinisch, W. Jaeger, Faserforsch. Textiltech., *16*, 583 (1965).
1216. M. Rothe, H. Boenisch, D. Essig, Makromol. Chem., *91*, 24 (1966).
1217. J. Sebenda, *Lactams*, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, C. H. Bamford şi C. F. H. Tipper Edts., vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 441.
1218. F. Geleji, S. Doubravszky, Faserforsch. Textiltech., *14*, 298 (1963).
1219. S. Doubravszky, F. Geleji, Makromol. Chem., *110*, 257 (1967).
1220. *Ibid.*, *111*, 259 (1968).
1221. G. M. Van der Want şi Ch. A. Kruissink, J. Polymer Sci., *35*, 119 (1959).
1222. K. G. Wyness, Makromol. Chem., *38*, 189 (1960).
1223. R. Puffr, J. Sebenda, J. Polymer Sci., *Part C*, *42*, 21 (1973).
1224. G. M. Burnett, A. J. MacArthur, J. N. Hay, Eur. Polym. J., *3*, 321 (1967).
1225. H. G. Elias, A. Fritz, Makromol. Chem., *114*, *31* (1968).
1226. H. K. Hall, Jr. J. Amer. Chem. Soc., *80*, 6404 (1958).
1227. K. Gehrke, Faserforsch. Textiltech, *13*, 95 (1962).
1228. G. Reinisch, Faserforsch. Textiltech., *15*, 472 (1964).
1229. J. Sebenda, J. Polymer Sci., *Part. C*, *23*, 169 (1968).
1230. H. Gilch, D. Michael, Makromol. Chem., *99*, 103 (1966).
1231. E. Bäder, H. Amann, Makromol. Chem., *124*, 10 (1969).
1232. I. V. Ionescu, A. Predescu, K. Goşa, *Al III-lea Congres National de Chimie*, Bucureşti, 21—24 sept. 1988, vol. I L—4.11, p. 23.
1233. Z. Bukac, J. Tomka, J. Sebenda, Coll. Czech. Chem. Commun., *34*, 2057 (1969).
1234. T. Konomi, H. Tani, J. Polymer Sci., *A—1*, *7*, 2255 (1969).
1235. *Idem*, *7*, 2269 (1969).
1236. *Idem*, *8*, 515, (1970); *8*, 2247 (1971).
1237. K. Goşa, I. V. Ionescu, A. Predescu, Mater. Plast., *25(2)*, 88 (1988).
1238. R. Puffr, J. Sebenda, Eur. Polymer J., *8*, 1037 (1972).
1239. J. Kralícek, V. Kubanek, J. Kondelikova, Ger. Offen., 2.301.784 (1973); C.A. *79*, 115.991 (1973).
1240. T. Konomi, H. Tani, Macromol. Synth., *5*, 73 (1974).
1241. H. Sekiguchi, P. Tsourkas, B. Coutin, J. Polymer Sci. Polym. Symp., *42*, 51 (1973).
1242. H. Sekiguchi, P. Tsourkas- Rapacoulia, Bull. Soc. Chim., 2585 (1974).
1243. H. Sekiguchi, Usp. Him., *38*, 2075 (1969).
1244. H. Sekiguchi, P. Tsourkas, B. Coutin, Makromol. Chem., *178*, 2135 (1977).
1245. J. Sebenda, J. Kouril, Eur. Polymer J., *7*, 1637 (1971).
1246. M. Kapuscinska, E. Sittler, J. Sebenda, Coll. Czech. Chem. Commun., *38*, 2281 (1973).
1247. J. Roda, J. Kralicek, K. Sanda, Eur. Polym. J., *12*, 729 (1976).
1248. H. K. Reimschuessel, in *Ring-Opening Polymerization*, Editori K. C. Frisch şi S. L. Reegen, Marcel Dekker, New York, 169, pg. 303—326.

1249. P. Wittmer, H. Garrens, Makromol. Chem., *80*, 27 (1965).
1250. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. van Velden, J. Polymer Sci., *30*, 81 (1958).
1251. D. Heikens, P. H. Hermans, J. Polymer Sci., *44*, 429 (1960).
1252. F. Wiloth, Z. Phys. Chem., Neue Folge, *11*, 78 (1957).
1253. F. Wiloth, Makromol. Chem., *30*, 189 (1959).
1254. V. V. Korşak, Izv. Akad. Nauk SSSR, Khim., 1468 (1962).
1255. D. Heikens, P. H. Hermans, G. M. van der Want, J. Polymer Sci., *44*, 437 (1960).
1256. C. Giori, B. T. Hayes, J. Polymer Sci., *A — 1, 8*, 335 (1970).
1257. P. H. Hermans, D. Heikens, S. Smith, J. Polymer Sci., *28* 265 (1959).
1258. H. K. Reimschuessel, K. Nagasubramanian, Chem. Eng. Sci., *27*, 1119 (1972).
1259. U. Gohlke, G. Reinisch, Faserforsch. Tex. Tech., *24*, 282 (1973).
1260. G. Reinisch, F. f. Chem., *14*, 165 (1974).
1261. G. Froyer, H. Sekiguchi, Compte Rend. Hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, *C 284*, 525 (1977.
1262. G. D. Jones, A. N. Langsjoen, M. M. C. Neumann, J. Zomlefer, J. Org. Chem., *9*, 125 (1952).
1263. G. D. Jones, în *The Chemistry of Cationic Polymerization*, Editor P. H. Plesch, Pergamon, Oxford, 1963, Cap. 14.
1264. E. J. Goethals, M. Van de Velde, G. Eeckhant, G. Bouquet — ACS Polymer Prepr., *25*(1), 240 (1984).
1265. Y. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., *81*, 4869 (1959).
1266. R. Ghirardelli, H. J. Lucas, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 6157 (1957).
1267. P. K. Bossaer, E. J. Goethals, P. J. Hackett, D. C. Pepper, Eur. Polym. J., *13*, 489 (1977).
1268. E. J. Goethals, Preprints IUPAC Macro'82, Amherst, 1982, p. 204.
1269. E. J. Goethales, M. Van de Velde, A. Munir, în *Cationic Polymerization and Related Processes*, Editor E. J. Goethals, Academic Press, London, 1984, p. 387.
1270. T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Pure Appl. Chem., *48*, 307 (1976).
1271. T. Saegusa, Pure Appl. Chem., *39*, 81 (1974).
1272. T. Saegusa, Preprints, IUPAC Macro'82, Amherst, 1982, p. 215.
1273. T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Macromolecules, *5*, 354 (1972).
1274. T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules, *7*, 1 (1974).
1275. T. Saegusa, H. Ikeda, S. Hirayanagi, Y. Kimura, S. Kobayashi, Macromolecules, *8*, 259 (1975).
1276. T. Saegusa, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res., *XXVI*, Cap. IV, 120 (1983).
1277. T. Seagusa, S. Kobayashi, Y. Kimura, Macromolecules, *7*, 256 (1974).
1278. T. Saegusa, Y. Kimura, K. Sano, S. Kobayashi, Macromolecules, *7*, 546 (1974).
1279. T. Saegusa, Y. Kimura, S. Sawada, S. Kobayashi, Macromolecules, *7*, 956 (1974).
1280. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, *Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds*, in *Ring-Opening Polymerization*, vol. 2, K. Frisch şi S. L. Reegen Editori, M. Dekker, New York, 1969, p. 359.
1281. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., *C 4*, 1009 (1964).
1282. V. A. Kabanov, Pure Appl. Chem., *13*, 391 (1967).
1283. G. M. Pogosian, V. A. Pankratov, V. N. Zaplishnyi, C. G. Matsoian, *Politriazine*, Izd. AN Armianskoi SSR, Erevan, 1987.
1284. G. Lapienis, S. Penczek, Macromolecules, *10*, 1301 (1977).
1285. S. Penczek, 31st IUPAC Congress, Sofia 1987, Preprints, *8*, 123 (1987).
1286. S. Penczek, G. Lapienis, P. Klosinski, *29th IUPAC Macro 183, Plenary and Invited Lectures*, Bucharest, 1983, vol. 1, p. 223.
1287. S. Penczek, J. Polymer Sci. Polymer Symp., *67*, 149 (1980).
1288. S. Penczek, în *Phosphorus Chemistry Directed towards Biology*, W. J. Stec, Ed., Pergamon Press, Oxford, 133, 1980.
1289. K. Kaluzynski, J. Libiszowski, S. Penczek, Macromolecules, *9*, 365 (1976).
1290. G. Lapienis, J. Pretula, S. Penczek, Macromolecules, *16*, 153 (1983).
1291. S. Penczek, Pure Appl. Chem., *48*, 363 (1976).
1292. S. Kobayashi, ACS Polymer Preprints, 25(1), 255 (1984).
1293. S. Kobayashi, M. Suzuki, T. Saegusa, Polymer. Bull., *4*, 315 (1981).
1294. S. Kobayashi, H. Suzuki, T. Saegusa, *IUPAC Macro'82, Amherst*, Proceedings, 174 (1982).
1295. T. Saegusa, Pure Appl. Chem., *53*, 691 (1981).
1296. T. Saegusa, în *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation. Conferences on Chemical Researches XXVI. Synthetic Polymers.* Houston, Texas, 1983, p. 115.
1297. H. N. Stokes, Am. Chem., J., *19*, 782 (1897).
1298. R. Schenck, G. Römer, Chem. Ber., *57B*, 1343 (1924).

1299. A. M. de Ficquelmont, C. R. Acad. Sci., *204*, 689 (1937).
1300. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., *52*, 498 (1939).
1301. F. Patat, F. Kollinsky, Macromol. Chem., *6*, 292 (1951).
1302. F. Patat, Angew. Chem., *65*, 173 (1953).
1303. H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Am. Chem. Soc., *87*, 4212 (1965).
1304. H. R. Allcock, Angew. Chem. (Internatl. English Ed.), *16*, 147 (1977).
1305. H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, Inorg. Chem., *5*, 1709 (1966).
1306. H. R. Allcock, *Fosforus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972.
1307. P. H. Cragg, in *Essays in Chemistry*, J. N. Bradley, R. D. Gillard, R. F. Hudson, Edts., Academic Press, 1970, p. 77.
1308. G. Hagnauer, J. Macromol. Sci.-Chem., *A 16*(1), 385 (11981) şil iteratura citată.
1309. A. F. Halasa, J. E. Hall, Ger Offen. 2.820.082 (1979).
1310. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, Nature (Londra), *195*, 491 (1962).
1311. H. R. Allcock, R. J. Best, Can. J. Chem., *42*, 447 (1964).
1312. H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 247 (1984).
1313. T. L. Evans, H. R. Allcock, J. Macromol. Sci.-Chem., *A 16*(1), 409 (1981).
1314. M. S. Connolly, H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 162 (1984).
1315. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., *101*, 2138 (1912).
1316. E. E. Bostick, *Cyclic Siloxanes and Silazanes*, în *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. 2, K. C. Frisch şi S. L. Reegen Edts., M. Dekker, New York, 1969, cap. 8.
1317. J. F. Hyde, U. S. Patent 2.490.357 (1949).
1318. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 5190 (1954.)
1319. W. Noll, *Chemistry and Technology of Siloxanes*, Academic Press, New York, 1968.
1320. J. E. McGrath, în *Initiation of Polymerization*, ACS Symposium Series No. 212, F. E. Bailey, Jr., Editor, Washington 1983, p. 145—172.
1321. P. M. Sormani, R. J. Minton, I. Yligor, P. J. A. Brandt, J. S. Riffle, C. Tran, J. E. McGrath, ACS Polymer Pretints, *25 (1)*, 227 (1984).
1322. M. Morton, A. A. Rembaum, E. E. Bostick, J. Polymmer Sci., *32*, 530 (1958).
1323. A. Noshay, J. E. McGrath, *Bloc Copoloymers*, Academic Press, New York, 1977, Cap. 6.
1324. M. D. Curtis, S. Thanedar, M. Elsheik, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 224 (1984).
1325. K. A. Andrianov, A. B. Zacherniuk, Pure Appl. Chem., *48*, 251 (1976).
1326. *Silicon Compounds, Register and Review, Petrarch Systems*, Silanes & Silicones ABCR GmbH. Co., 1987/1988, Basel.
1327. D. J. Brennan, W. Allen, H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 122 (1984).
1328. H. G. Elias, *Macromolecules. Synthesis and Materials*, vol. 2, J. Wiley & Sons, Londra, 1977, Cap. 33.3.2.
1329. H. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Palmit, J. Polymer Sci., *19*, 445 (1956).
1330. W. Burlant, C. Taylor, J. Polymer Sci., *41*, 547 (1959).
1331. F. Dénes, C. Ungurenaşu, I. Haiduc, Eur. Polym. J., *6*, 1115 (1970).
1332. Y. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, Kogyo Kagaku Zasshi, *67*, 827 (1964); Chem. Abstr., *61*, 8417 (1964).
1333. I. Haiduc, J. Polymer Sci.; Polymer Symposium, *C 4*, 43 (1978).
1334. K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khananashvili, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 948 (1963).
1335. M. M. Sprung, J. F. O. Guenther, J. Polymer Sci., *28*, 17 (1958).
1336. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 6194 (1960).
1337. S. A. Pavlova, V. I. Pakhomov, I. I. Tverdokhlebova, Vysokoúol. Soedin., *6*, 1275 (1964).
1338. S. D. Brever, C. P. Haber, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 3888 (1948).
1339. R. C. Osthoff, S. W. Kantor, Inorg. Synth., *5*, 55 (1957).
1340. N. D. Cheronis, U. S. Patent, 2.564.674 (1951); 2,579.415 (1951); 2.579.417 (1951); 2.579.418 (1951).
1341. K. A. Andrianov, Vysokomol. Soedin., *4*, 1060 (1962).
1342. C. R. Cruger, E. G. Rochow, Angew. Chem., *74*, 588 (1962).
1343. J. G. Maurray, R. K. Griffith, J. Org. Chem., *29*, 1215 (1964).
1344. Margareta Avram, *Chimie Organică*, vol. 1, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983, p. 258.
1345. W. J. Bailey, *Diels-Alder Polymerization*, în *Step-Growth Polymerization*, D. H. Solomon, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1972, Cap. 6.
1346. W. J. Bailey, J. Economy, *Abstr., 126th Meeting Amer. Chem. Soc.*, New York, 1954, p. 19-S.
1347. A. Renner, F. Widmer, A. von Schulthess, Kunststoffe, *53*, 509 (1963); Chem. Abstr., *59*, 15437f (1963).
1348. A. Renner, F. Widmer, A. von. Schulthess, Chimia (Aaran), *19*, 120 (1965); Chem. Abstr., *62*, 13.324 (1965).
1349. J. S. Meek, P. A. Argabright, J. Org. Chem., *33*, 1708 (1957).

1299. A. M. de Ficquelmont, C. R. Acad. Sci., *204*, 689 (1937).
1300. O. Schmitz-Dumont, Angew. Chem., *52*, 498 (1939).
1301. F. Patat, F. Kollinsky, Macromol. Chem., *6*, 292 (1951).
1302. F. Patat, Angew. Chem., *65*, 173 (1953).
1303. H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Am. Chem. Soc., *87*, 4212 (1965).
1304. H. R. Allcock, Angew. Chem. (Internatl. English Ed.), *16*, 147 (1977).
1305. H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, Inorg. Chem., *5*, 1709 (1966).
1306. H. R. Allcock, *Posforus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972.
1307. P. H. Cragg, in *Essays in Chemistry*, J. N. Bradley, R. D. Gillard, R. F. Hudson, Edts., Academic Press, 1970, p. 77.
1308. G. Hagnauer, J. Macromol. Sci.-Chem., *A 16*(1), 385 (11981) şil literatura citată.
1309. A. F. Halasa, J. E. Hall, Ger Offen. 2,820,082 (1979).
1310. V. Caglioti, D. Cordischi, A. Mele, Nature (Londra), *195*, 491 (1962).
1311. H. R. Allcock, R. J. Best, Can. J. Chem., *42*, 447 (1964).
1312. H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 247 (1984).
1313. T. L. Evans, H. R. Allcock, J. Macromol. Sci.-Chem., *A 16*(1), 409 (1981).
1314. M. S. Connolly, H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 162 (1984).
1315. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., *101*, 2138 (1912).
1316. E. E. Bostick, *Cyclic Siloxanes and Silazanes*, in *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, vol. 2, K. C. Frisch şi S. L. Reegen Edts., M. Dekker, New York, 1969, cap. 8.
1317. J. F. Hyde, U. S. Patent 2,490,357 (1949).
1318. S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, J. Amer. Chem. Soc., *76*, 5190 (1954.)
1319. W. Noll, *Chemistry and Technology of Siloxanes*, Academic Press, New York, 1968.
1320. J. E. McGrath, in *Initiation of Polymerization*, ACS Symposium Series No. 212, F. E. Bailey, Jr., Editor, Washington 1983, p. 145—172.
1321. P. M. Sormani, R. J. Minton, I. Yligor, P. J. A. Brandt, J. S. Riffle, C. Tran, J. E. McGrath, ACS Polymer Prelints, *25* (*1*), 227 (1984).
1322. M. Morton, A. A. Rembaum, E. E. Bostick, J. Polymmer Sci., *32*, 530 (1958).
1323. A. Noshay, J. E. McGrath, *Bloc Copoloymers*, Academic Press, New York, 1977, Cap. 6.
1324. M. D. Curtis, S. Thanedar, M. Elsheik, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 224 (1984).
1325. K. A. Andrianov, A. B. Zachernuk, Pure Appl. Chem., *48*, 251 (1976).
1326. *Silicon Compounds, Register and Review, Petrarch Systems*, Silanes & Silicones ABCR GmbH. Co., 1987/1988, Basel.
1327. D. J. Brennan, W. Allen, H. R. Allcock, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 122 (1984).
1328. H. G. Elias, *Macromolecules. Synthesis and Materials*, vol. 2, J. Wiley & Sons, Londra, 1977, Cap. 33.3.2.
1329. H. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Palmit, J. Polymer Sci., *19*, 445 (1956).
1330. W. Burlant, G. Taylor, J. Polymer Sci., *11*, 547 (1959).
1331. F. Dénes, C. Ungurenaşu, I. Haiduc, Eur. Polym. J., *6*, 1115 (1970).
1332. Y. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, Kogyo Kagaku Zasshi, *67*, 827 (1964); Chem. Abstr., *61*, 8417 (1964).
1333. I. Haiduc, J. Polymer Sci.; Polymer Symposium, *C 4*, 43 (1978).
1334. K. A. Andrianov, I. Haiduc, L. M. Khananashvili, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim., 948 (1963).
1335. M. M. Sprung, J. F. O. Guenther, J. Polymer Sci., *28*, 17 (1958).
1336. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 6194 (1960).
1337. S. A. Pavlova, V. I. Pakhomov, I. I. Tverdokhlebova, Vysokoûol. Soedin., *6*, 1275 (1964).
1338. S. D. Brever, C. P. Haber, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 3888 (1948).
1339. R. C. Osthoff, S. W. Kantor, Inorg. Synth., *5*, 55 (1957).
1340. N. D. Cheronis, U. S. Patent, 2.564.674 (1951); 2,579.415 (1951); 2.579.417 (1951); 2.579.418 (1951).
1341. K. A. Andrianov, Vysokomol. Soedin., *4*, 1060 (1962).
1342. C. R. Cruger, E. G. Rochow, Angew. Chem., *74*, 588 (1962).
1343. J. G. Maurray, R. K. Griffith, J. Org. Chem., *29*, 1215 (1964).
1344. Margareta Avram, *Chimie Organică*, vol. 1, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983, p. 258.
1345. W. J. Bailey, *Diels-Alder Polymerization*, in *Step-Growth Polymerization*, D. H. Solomon, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1972, Cap. 6.
1346. W. J. Bailey, J. Economy, *Abstr., 126th Meeting Amer. Chem. Soc.*, New York, 1954, p. 19-S.
1347. A. Renner, F. Widmer, A. von Schulthess, Kunststoffe, *53*, 509 (1963); Chem. Abstr., *59*, 15437f (1963).
1348. A. Renner, F. Widmer, A. von. Schulthess, Chimia (Aaran), *19*, 120 (1965); Chem. Abstr., *62*, 13.324 (1965).
1349. J. S. Meek, P. A. Argabright, J. Org. Chem., *22*, 1708 (1957).

1350. J. Cologne, G. Descotes, *1,4 Cycloaddition Reactions*, J. Hamer, Ed., Academic Press, New York, 1967, p. 217.
1351. M. M. Koton, V. A. Filatova, Vysokomol. Soedin., *7*, 2039 (1965).
1352. F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., *89*, 1276 (1956).
1353. M. I. Teherkashin, A. A. Berlin, Vysokomol. Soedin., *Ser. A*, *10*, 916 (1968).
1354. P. Teyssie, A. Korn-Girard, J. Polymer Sci., *A—2*, 2849 (1964).
1355. L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc., 931 (1954).
1356. G. I. Simionescu, S. Dumitrescu, M. Grigoraș, I. Negulescu, J. Macromol. Sci.-Chem., *A 13*, 203 (1979).
1357. G. I. Simionescu, M. Grigoraș, *31 st IUPAC International Congress on Pure and Applied Chemistry*, Section 8, 160, Sofia, 1987.
1358. G. I. Simionescu, M. Grigoraș, V. Bărboiu, Polym. Bull., *11*, 511 (1984).
1359. G. I. Simionescu, M. Grigoraș, G. Onofrei, Makromol. Chem., *186*, 1121 (1985).
1360. G. I. Simionescu, M. Grigoraș, V. Bărboiu, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., *23*, 2089 (1985).
1361. W. J. Bailey, E. J. Fetter, J. Economy, J. Org. Chem., *27*, 3479 (1962).
1362. G. Greber, M. L. Hallensleben, Makromol. Chem., *104*, 90 (1967).
1363. E. A. Kraiman, U. S. Patent 2.890.206 (1959); Chem. Abstr., *53*, 17572 (1959).
1364. E. A. Kraiman, Macromol. Syn., *2*, 110 (1966).
1365. E. A. Kraiman, U. S. Patent 2.980.207 (1959); Chem. Abstr., *53*, 17572 (1959).
1366. U. P. Shusherina, V. D. Dmitrieva, E. A. Lukyanets, R. Ya. Levina, Usp. Khim., *36*, 437 (1967).
1367. I. Negulescu, Brevet R.S.R. 51.730 (1966); Ibid., 53.410 (1967).
1368. A. Renner, F. Widmer, Swiss Patent 454.982 (1968); Chem. Abstr., *69*, 68.020m (1968).
1369. J. T. Kehn, U. S. Patent 3.334.073 (1967). Chem. Abstr., *67*, 100.864m (1967).
1370. B. Ivan, J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdos, ACS Polymer Preprints, *20*(2), 439 (1979).
1371. J. P. Kenndey, ACS Polymer Preprints, *20*(1), 157 (1979).
1372. G. I. Simionescu, C. Cașcaval, V. Blașcu, I. Negulescu, Polymer, *23*, 1862 (1982).
1373. G. Wagner, IUPAC Macro '88, Kyoto, Preprints, 20 (1988).
1374. C. H. Bamford, H. Block, *The Polymerization of N-carboxy-α-Amino Acid Anhydrides*, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 15, C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976, p. 583.
1375. H. G. Elias, Macromolecules, vol. 2, J. Wiley and Sons, London, 1977, p. 637.
1376. M. Goodman, E. Peggion, Pure Appl. Chem., *53*, 699 (1981).
1377. Y. Imanishi, Pure Appl. Chem., *53*, 715 (1981).
1378. T. Tsuruta, Pure Appl. Chem., *48*, 267 (1976).
1379. M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, 1983, p. 61.
1380. S. Penczek, S. Slomkowski, în *Recent Advances in Anionic Polymerization*, T. E. Hogen-Esch și J. Smid, Ed., Elsevier, New York, 1987, p. 275.
1381. M. Amouyal, B. Coutin, H. Sekiguchi, J. Macromol. Sci.-Chem., *A—20*, 675 (1983).
1382. J. H. Fessler, A. G. Ogston, Trans. Faraday. Soc., *223A*, 495 (1954).
1383. M. Goodman, U. Arnon, J. Amer. Chem. Soc., *86*, 3384 (1964).
1384. H. J. Harwoods, ACS Polymer Preprints, *25*(1), 212 (1984).
1385. H. J. Harwoods, ACS Symp. Series, *286*, 67 (1985).
1386. T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, Makromol. Chem., *63*, 219 (1963).
1387. Ibid., *80*, 149 (1964).
1388. R. D. Lundberg, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 3961 (1957).
1389. H. Weingarten, J. Amer. Chem. Soc., *80*, 352 (1958).
1390. T. Tsuruta, S. Inoue, M. Yoneyama, N. Yamada, Makromol. Chem., *110*, 133 (1967).
1391. T. Tsuruta, S. Inoue, K. Matsuura, J. Polymer Sci., *C—22*, 981 (1969).
1392. C. W. Mosher, R. H. Iwamoto, E. M. Acton, L. Goodman, J. Med. Chem., *7*, 650 (1965).
1393. R. Ottenbrite, J. Macromol. Sci. Chem., *A22* (5—7), 819 (1985).
1394. A. G. Walton, *Polypeptides as Biomedical Materials*, în *Biomedical Polymers: Polymeric Materials and Pharmaceuticals for Biomedical Use*, E. P. Goldberg, A. Nakajima — Editori, Academic Press, New York, 1980, p. 53.
1395. H. K. Reimschuessel, J. Polymer Sci., *B—4*, 953 (1966).
1396. H. K. Reimschuessel, L. G. Roldan, J. P. Sibilia, J. Polymer Sci., *A—2*, 559 (1968).
1397. H. K. Reimschuessel, Trans. N.Y. Acad. Sci., *33*, 219 (1977).
1398. H. K. Reimschuessel, Angew. Chem. Int. Edn., *14*, 43 (1975).
1399. J. Kondelíková, J. Králíček, Coll. Czech. Chem. Commun. Engl. Edn., *39*, 448 (1974).
1400. H. G. Elias, *Macromolecules*, vol. 2, J. Wiley and Sons, London, 1977, cap. 28.5.2.
1401. G. Caraculacu, E. Scorțanu, A. Caraculacu, J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed., *21*, 277 (1983).

CRISTOFOR I. SIMIONESCU, IOAN I. NEGULESCU, *Tratat de chimia compuşilor macromoleculari*, vol. IV. (Treatise on the chemistry of macromolecular compounds vol. IV), Editura Academiei Române, 1993.

CONTENTS

4.1.	**General principles**	
4.1.1.	Polymerization, polycondensation, polyaddition	11
4.1.2.	Monomers in processes of polyaddition	24
4.1.2.1.	Functionality	24
4.1.2.2.	Specific monomers for polyaddition processes	26
4.1.2.3.	Other monomers for polyaddition	31
4.1.3.	Thermodynamic aspects of the polyaddition	31
4.1.3.1.	The monomer-polymer qeuilibrium	31
4.1.3.2.	Influence of the reaction conditions	35
4.1.3.2.1.	Enthalpy of the polyaddition reaction	43
4.1.3.2.2.	Entropy of the polyaddition reaction	47
4.1.3.2.3.	The Gibbs energy of the polyaddition reaction	49
4.1.3.2.4.	Linear chains-macrocycles competition in the process of polyaddition . . .	50
4.2.	**The polyaddition reactiou of isocyanates. Fomation of polyurethanes, polyurea and poly(urethan-urea)s**	53
4.2.1.	Synthesis of monomers	54
4.2.2.	Addition reactions of isocyanates	54
4.2.2.1.	Synthesis of polyurethanes	59
4.2.2.1.1.	Configuration and conformation of polyurethanes	93
4.2.2.2.	Synthesis of polyureas and poly(urethan-urea)s	95
4.2.2.2.1.	Reaction of isocyanates with amines	96
4.2.2.2.2.	Reaction of isocyanates with water	97
4.2.2.2.3.	Polyureic macromolecular compounds	100
4.2.2.2.4.	Poly(uerthan-urea)s	102
4.2.2.2.5.	Poly(urylene)s	106
4.2.2.2.6.	Poly(semicarbazide)s	106
4.2.2.2.7.	Poly(O-acyloxime)s.	106
4.2.2.2.8.	Poly(oxazolidinone)s	107
4.2.2.2.9.	Poly(thiocarbamate)s	107
4.2.2.2.10.	Homopolyaddition of isocyanates	108
4.2.2.2.10.1.	Reaction of anionic polyaddition. Cyclotrimerization	108
4.2.2.2.10.2.	Cyclopolyaddition of isocyanates	111
4.2.2.2.10.3.	Chemical structure, configuration and conformation of polyisocyanates	113
4.3.	**Polyadition reactions of cyclic hydrocarbons and of heterocycles with oxygen and sulphur**	117
4.3.1.	Polyaddition by ring opening of cyclic hydrocarbons	117
4.3.1.1.	Polyaddition by ring opening of cyclic parafines	117
4.3.1.2.	Polyaddition through ring opening of cycloolefines	126
4.3.2.	Polyaddition of heterocycles with oxygen and sulphur	136
4.3.2.1.	Heterocycles with oxygen	136
4.3.2.1.1.	Pofyaddition of helerocycles with one oxygen atom in the molecule	137
A.	Polyaldehydes (x=1)	138
A.1.	Formic aldehyde (R_1, R_2=H)	138
A.1.1.	Polyaddition in aprotic media	139
A.1.2.	Polyaddition in protic media	152
A.2.	Superior aliphatic aldehydes (R_1 = alkyl, R_2 = H)	157
A.2.1.	$C_2 - C_4$ aldehydes	159

A.2.2. $C_5 - C_{12}$ aldehydes 164
A.3. Aliphatic haloaldehides (R_1 = halogenated alkyl, $R_2 = H$) 166
A.4. Conjugated non-saturated aldehydes. Aromatic aldehydes. Dialdehydes 171
A.5. Polyaddition of ketones ($x = 1$, R_1, R_2 = alkyl) 174
B. 1,2-alkylenoxides (alkyl-aryl, alkyl or haloalkyl, x = 2). 174
B.1. Polyaddition by cationic mechanisms of 1,2 epoxides 177
B.2. Polyaddition by anionic mechanisms of 1,2 epoxides 190
B.3. Polyaddition by coordinative mechanisms of 1,2 epoxides 198
B.4. Polyaddition by radicalic mechanisms of 1,2 epoxides 223
C. 1,3 and superior alkylene oxides 225
C.1. Polyaddition of oxetanes 225
D. Halo-alkylen(e) oxides (R_1, $R_2 = H$ or halogen) 255
4.3.2.1.2. Polyaddition of heterocycles with two or more oxygen atoms in the molecule 261
A. Polyaddition of cyclic formalils and acetals 261
B. Polyaddition of ortospiroesters 281
C. Polyaddition of cyclic esters (lactones) 288
— Relations between structure, equilibrium of the hydrolysis reaction and polyaddition of cyclic esters 290
— General considerations on the synthesis of polyesters through polyaddition of cyclic esters 293
C.1. Anionic polyaddition of cyclic esters 296
C.2. Cationic polyaddition of cyclic esters 309
C.3. Radicalic polyaddition of cyclic esters 313
C.4. Copolyaddition of lactones with heterocyclic monomers 313
C.5. Copolymerization of lactones with vinylic-monomers 316
4.3.2.2. Polyaddition of cyclic combinations containing sulphur in the nucleus . 317
A. Polyaddition of cyclic sulphides (thiacycloalkanes) 317
B. Polyaddition of tiiranes ($n = 2$) 317
B.1. Anionic and coordinative polyaddition of tiiranes 317
B.2. Cationic polyaddition of tiiranes 324
B.3. Radicalic polyaddition of tiiranes 329
C. Polyaddition of thiacylobutane and of its derived compounds ($n = 3$) 328
C.1. Anionic polyaddition of thiethanes 329
C.2. Cationic polyaddition of thiethanes 330
D. Polyaddition of superior cyclic sulphides ($n \geqslant 1$) 334
E. Polyaddition of heterocycles with two or more separated sulphur atoms 336
F. Polyaddition of heterocycles with neighbouring sulphur atoms 339
G. Polyaddition of cycles with elementary sulphur and selenium 342

4.4. **Polyaddition of heterocycles containing nitrogen in their nucleus** 345
4.4.1. Polyaddition of lactames 345
4.4.1.1. Denominations 345
4.4.1.2. Polyaddition capacity. Influence of various agents 346
4.4.1.3. Cationic polyaddition of lactames 357
4.4.1.1. Anionic polyaddition of lactames 367
4.4.1.5. Hydrolytic polyaddition of lactames 384
4.4.2. Polyaddition of alkylenimines 390
4.4.3. Polyaddition of cycloiminoethers 396
4.4.4. Polyaddition of aromatic heterocycles with nitrogen 400
4.5. Polyaddition of heterocycles with phosphorus 405
4.5.1. Polyaddition of heterocycles with phosphorus and nitrogen. Synthesis of polyfosfazenes 412
4.6. Polyaddition of heterocycles with silicon 418
4.6.1. Polyaddition of cyclic siloxanes 418
4.6.2. Polyaddition of cyclic silazanes 426
4.7. Formation of macromolecular compounds by repeated Diels-Alder cycloadditions 429
4.8. Formation of macromolecular compounds by poly(addition-condensation) reactions 439
4.8.1. Reactions of poly(addition-condensation) 439
4.8.2. Reactions of polyadditions followed by condensation 449
References 455